



УНИВЕРЗИТЕТ „ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ“ – ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ
Животна средина
Штип

м-р Шабан Јакупи

**ОТСТРАНУВАЊЕ НА ЈОНИ НА НИКЕЛ, КОБАЛТ И ХРОМ ОД
ВОДЕНИ РАСТВОРИ СО ПРИМЕНА НА ПРИРОДЕН ЗЕОЛИТ**

– ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА –

Штип, септември 2016 г.

Комисија за оценка и одбрана:

Интерен ментор: д-р Мирјана Голомеова, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Екстерен ментор: д-р Кирил Лисичков, редовен професор
Технолошко-металуршки факултет
Универзитет „Св.Кирил и Методиј“ - Скопје

Член: д-р Борис Крстев, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: д-р Благој Голомеов, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: д-р Мирко Маринковски, вонреден професор
Технолошко-металуршки факултет
Универзитет „Св.Кирил и Методиј“ – Скопје

Членови на Комисија за оценка и одбрана:

Претседател: д-р Благој Голомеов, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: д-р Мирјана Голомеова, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: д-р Кирил Лисичков, редовен професор
Технолошко-металуршки факултет
Универзитет „Св.Кирил и Методиј“ - Скопје

Член: д-р Борис Крстев, редовен професор
Факултет за природни и технички науки
Универзитет „Гоце Делчев“ - Штип

Член: д-р Мирко Маринковски, вонреден професор
Технолошко-металуршки факултет
Универзитет „Св.Кирил и Методиј“ - Скопје

Научно подрачје: Техничко-технолошки науки (2)

Научна област: Животна средина (22500)

Датум на одбрана: _____

Датум на промоција: _____

Голема благодарност до професор **Мирјана Голомеова** - интересен ментор и професор **Кирил Лисичков** - екстерен ментор на докторската дисертација, чии совети и сугестии беа неопходни за изборот на темата, насочување во работата и целокупниот процес на изработка на оваа дисертација.

Особена благодарност до професор **Благој Голомеов**, професор **Борис Крстев** и професор **Мирко Маринковски** за несебичната поддршка и пренесеното искуство од областа на адсорпцијата и моделирањето, како и безрезервната поддршка при реализацијата на експерименталните истражувања.

Со почит и љубов кон **моето семејство** и моите најблиски.

Рецензирани и објавени трудови произлезени од истражувањето:

1. Shaban Jakupi, Kiril Lisichkov, Mirjana Golomeova, Katerina Atkovska, Mirko Marinkovski, Stefan Kuvendziev, Hamdije Memedi (2016). *Separation of Co(II) ions from water resources by natural zeolite (clinoptilolite)*. International Journal, "Protection of materials and the environment". 1 (5). Pp 57-66. ISSN 1800-9573
2. Shaban Jakupi, Katerina Atkovska, Kiril Lisichkov, Mirjana Golomeova, Mirko Marinkovski, Stefan Kuvendziev (2016), *Removal of Ni(II) Ions From Aqueous Solutions by Nanoporous Material*. A multidisciplinary Journal of Food Science, Environmental Science and Public Health, Quality of Life, Banja Luka, Volume 7, pp.29-35. ISSN 1986-602X, EISSN 1986-6038
3. Mirjana Golomeova, Afrodita Zendelska, Blagoj Golomeov, Boris Krstev, Shaban Jakupi(2016). *Removal of lead ions from acid aqueous solutions using zeolite bearing tuff*. In: VIIth International Metallurgical Congress, 09 June - 12 June 2016, Ohrid, Macedonia
4. Kiril Lisichkov, Shaban Jakupi, Zoran Bozhinovski, Stefan Kuvendziev, Mirko Marinkovski, Gjorgji Zhezhov (2015). *Analysis of the process of separation of heavy metals from drinking water using natural zeolite*. "With food to health" Book of abstracts and papers of 8th International symposium, Tuzla, Bosnia and Herzegovina
5. Golomeova Mirjana, Zendelska Afrodita, Golomeov Blagoj, Krstev Boris and Jakupi Shaban (2015). *Removal of heavy metals from aqueous solutions using opalized tuff*. Natural Resources and Technologies, 9 (9). pp. 179-186. ISSN 185-6966
6. Afrodita Zendelska, Mirjana Golomeova, Krsto Blazeov, Boris Krstev, Blagoj Golomeov, Aleksandar Krstev, Shaban Jakupi (2014). *Equilibrium studies of manganese removal from aqueous solution by adsorption on natural zeolite*. In: VIth International Metallurgical Congress, 29 May-01 June 2014, Ohrid, Macedonia
7. Mirko Marinkovski, Kiril Lisichkov, Stefan Kuvendziev, Goran Nachevski, Shaban Jakupi (2014). *Analysis of the dynamics of Pb (II) ions adsorption process onto natural zeolite by application of response surface method*. In:

IVth International Conference "Ecology of urban areas", 9-10th October 2014,
Zrenjanin, Serbia

8. Jakupi Shaban, Golomeova Mirjana, Zendelska Afrodita, (2014) *Влијанието на температурата врз отстранувањето на јони на Co и Ni од водени раствори со клиноптилолит*. Natural Resources and Technology, 8 (8).pp.95-104. ISSN 1857-8829

ОТСТРАНУВАЊЕ НА ЈОНИ НА НИКЕЛ, КОБАЛТ И ХРОМ ОД ВОДЕНИ РАСТВОРИ СО ПРИМЕНА НА ПРИРОДЕН ЗЕОЛИТ

Краток извадок

Современите трендови во менаџирањето со водените ресурси во последно време сè повеќе се насочени во правец на развој на постапки за прочистување на водените средини со примена на природни материјали со ниска цена на чинење.

Во таа насока природните нанопорозни материјали претставуваат соодветни сировини за процесите на отстранување на токсични полутанти од загадени води по пат на адсорпција.

Во рамките на овој труд е испитувана можноста за отстранување на јоните на Ni(II), Co(II), и Cr(VI) од водени средини со примена на природен зеолит (клиноптилолит), при различни работни услови. За карактеризација на користената работна сировина - природен зеолит (клиноптилолит), применети се следниве аналитички методи и техники: класична хемиска анализа, термогравиметриска анализа DTA и TG, XRD, XRF, FTIR, SEM и карактеризација по BET методот. За реализација на поставената цел во тек на експерименталните истражувања, испитувано е влијанието на следните работни параметри: почетна концентрација на адсорбатот (350-650 $\mu\text{g/l}$), време на адсорпција (1-300 min), почетна pH-вредност (4-8), количество на адсорбент (0.2-2.0 g/l) врз процентот на отстранување на тешките метали и адсорпциониот капацитет на природниот зеолит (клиноптилолит). Експериментите се изведувани во лабораториски стаклен реактор со волумен ($V=2\text{dm}^3$), во шаржни услови на собна температура од 22°C и континуиран режим на мешање. Врз база на добиените експериментални резултати, анализирана е рамнотежата на испитуваниот систем метални јони Ni(II), Co(II) и Cr(VI) - природен зеолит, со примена на адсорпционите изотерми: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich и Redlich-Peterson. Со примена на компјутерскиот софтвер MATLAB/Curve fitting toolbox се определени рамнотежните параметри за сите применети адсорпциони изотерми. За моделирање на кинетиката на процесот на отстранување на металните јони Ni(II), Co(II) и Cr(VI) со природен зеолит се применети следните модели: модел на реакција од I и II ред, модел на реакција од псевдо-I и псевдо-II ред и модел по Elovich. Најдобри резултати за

дефинирање на кинетиката на студираниите системи Ni(II), Co(II) и Cr(VI) јони-природен зеолит се добиени со примена на моделот за реакција од псевдо-II ред и по моделот на Elovich. На испитуваниот работен адсорбент е извршена регенерација со примена на NaCl и KCl, со различна концентрација. За следење на динамиката на процесот на отстранување на металните јони Ni(II), Co(II) и Cr(VI) со природен зеолит врз база на добиените експериментални податоци, резултатите од рамнотежата и кинетиката, дизајниран е континуиран проточен систем од три сериски колони во процесниот симулатор SuperPro Designer. Врз база на голем број симулации во SuperPro Designer дефиниран е оптималниот режим на работа во проточни услови за отстранување на Ni(II), Co(II) и Cr(VI) со природен зеолит од загадени води.

Клучни зборови: *клиноптилолит, рамнотежа, кинетика, тешки метали, адсорпција*

REMOVAL OF NICKEL, COBALT AND CHROMIUM IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING NATURAL ZEOLITE

Abstract

The modern trends of the water resources management, lately, are more oriented for development of the methods for waters treatment using low cost natural materials. Regarding to this, natural nanoporous materials are suitable raw materials as adsorbents for removal of the toxic pollutants from the wastewaters.

In the frame of this work, the possibility of the removal of Ni(II), Co(II) and Cr(VI) ions from water resources using natural zeolite (clinoptilolite) at different working conditions, was investigated. The applied raw material - natural zeolite (clinoptilolite) was characterized using the following analytical methods and techniques: chemical analysis, thermogravimetric analysis DTA and TG, XRD, XRF, FTIR, SEM and BET method. For the realization of the targets during the experimental research, the impact of the following operating parameters on the percentage of removal of heavy metals and the adsorption capacity of natural zeolite (clinoptilolite), was examined: initial concentration of adsorbate (350 - 650 µg/l), time of adsorption (1 - 300 min), initial pH of the solution (4 - 8) and amount of adsorbent (0.2 - 2.0 g/l). The experiments were performed in laboratory glass reactor ($V = 2\text{ dm}^3$), using the batch adsorption technique at room temperature (22°C) and a continuous stirring mode. Based on the obtained experimental results, the equilibrium of the investigated systems, heavy metals Ni(II), Co(II) and Cr(VI) - natural zeolite, was analyzed using the adsorption isotherms: Langmuir, Freundlich, Langmuir - Freundlich and Redlich - Peterson. The equilibrium parameters of the applied adsorption isotherms were determined by using the MATLAB/Curve Fitting Toolbox. Modeling the kinetics of the process of removal of metal ions Ni(II), Co(II) and Cr(VI) by natural zeolite, was carried out using the kinetic models: first and second order, pseudo-first and pseudo-second order models and Elovic model. The best results to define the kinetics of the studied systems, Ni(II), Co(II) and Cr(VI) - natural zeolite, were obtained by pseudo-second order model and Elovic model. NaCl and KCl with different concentrations were applied to perform the recovery of the employed adsorbent. In order to monitor the dynamic of the process of the Ni(II), Co(II) and Cr(VI) ions removal by natural zeolite, based on the obtained

experimental data for equilibrium and kinetics, a continuous flow system of three serial columns in the process simulator SuperPro Designer, was designed. Based on the numerous simulations in SuperPro Designer, the optimal working mode in flow conditions for the removal of Ni(II), Co(II) and Cr(VI) ions from wastewaters using the natural zeolite, was defined.

Keywords: *clinoptilolite, equilibrium, kinetics, heavy metals, adsorption*

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	1
2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА.....	3
2.1. Вода	3
2.2. ПОКАЗАТЕЛИ НА КВАЛИТЕТОТ НА ВОДАТА	3
2.2.1. Физички показатели	4
2.2.2. Хемиски показатели	7
2.2.3. Биолошки показатели	11
2.3. Класификација на водите според квалитетот.....	12
2.4. ЗАГАДУВАЊЕ НА ВОДИТЕ	14
2.4.1. Загадување на водите со тешки метали.....	15
2.4.1.1. Никел	16
2.4.1.2. Кобалт.....	17
2.4.1.3. Хром.....	18
2.5. ПРЕЧИСТУВАЊЕ НА ОТПАДНИ ВОДИ.....	19
2.5.1. Примарно пречистување.....	19
2.5.2. Секундарно пречистување	20
2.5.3. Терциерно пречистување на водите	21
2.6. ЗЕОЛИТИ.....	26
2.6.1. Структура на зеолити.....	28
2.6.2. Својства на зеолити	31
2.6.2.1. Јонско изменувачки својства на зеолити	32
2.6.2.2. Агсорпциони својства на зеолити	33
2.6.3. Примена на зеолити	34
2.6.4. Клиноптилолит	35
3. ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО	37
4. МЕТОДИ НА НАУЧНОИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА	38
4.1. ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ И ТЕХНИКИ	38
4.2. АГСОРПЦИЈА НА ИСПИТУВАНИТЕ ТЕШКИ МЕТАЛИ ОД ВОДЕНИ РАСТВОРИ	39
4.3. КВАНТИТАТИВНА АНАЛИЗА НА КРАЈНИТЕ ПРИМЕРОЦИ.....	40
4.4. АГСОРПЦИОНИ ИЗОТЕРМИ.....	41
4.4.1. Ленгмирова агсорпциона изотерма	41
4.4.2. Фројндлихова агсорпциона изотерма	42
4.4.3. Ридлич-Петерсонова изотерма	43
4.5. КИНЕТИКА И МОДЕЛИРАЊЕ НА АГСОРПЦИЈАТА.....	43
4.5.1. Испитување на кинетиката	43
4.5.2. Моделирање на кинетиката.....	46
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	50
5.1. КАРАКТЕРИСТИКИ НА ПРИРОДНИОТ ЗЕОЛИТ (КЛИНОПТИЛОЛИТ).....	50
5.1.1. Термичка анализа на работната сировина природен зеолит (клиноптилолит)	52
5.1.2. Карактеризација на природен зеолит (клиноптилолит) со рентгенска анализа (XRD)	54
5.1.3. Карактеризација на природен зеолит со XRF анализа	54
5.1.4. Карактеризација на природен зеолит со FTIR	56
5.1.5. Карактеризација на природен зеолит со SEM анализа	57
5.1.6. Карактеризација на природен зеолит по BET метода.....	58
5.2. ИСПИТУВАЊЕ НА РАМНОТЕЖАТА НА АГСОРПЦИЈА	60

5.3. ФИТУВАЊЕ НА РАМНОТЕЖНИТЕ ПОДАТОЦИ	63
5.4. ИСПИТУВАЊЕ НА КИНЕТИКАТА НА АДСОРПЦИЈА	70
5.4.1. Влијание на почетната концентрација на адсорбатот во растворот	71
5.4.2. Влијание на масата на адсорбент врз кинетиката на адсорпциониот процес.....	74
5.4.3. Влијание на pH на растворот врз кинетиката на адсорпција	76
5.5. Моделирање на кинетичките податоци.....	78
5.5.1. Моделирање со модел на псевдо-втор ред на реакција во зависност од концентрацијата на метални јони во растворот.....	79
5.5.2. Моделирање со модел на Елович (Elovich) во зависност од концентрацијата на метални јони во растворот	81
5.5.3. Моделирање со модел на псевдо-втор ред на реакција во зависност од масата на адсорбентот.....	84
5.5.4. Моделирање со модел на псевдо-втор ред на реакција во зависност од pH вредноста на растворот	89
5.6. СПОРЕДБЕНА АНАЛИЗА НА ЕФИКАСНОСТА НА АДСОРПЦИЈАТА.....	95
5.7. РЕГЕНЕРАЦИЈА НА КОРИСТЕНИОТ ПРИРОДЕН ЗЕОЛИТ ПРИ ОСТРАНУВАЊЕ НА Co(II), Ni(II) и Cr(VI) ЈОНИ	101
6. ЗАКЛУЧОК.....	103
КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)	107

1. ВОВЕД

Во современото еколошко инженерство и регулативата за заштита на животната средина сè поголем акцент се става на менаџирање со водените ресурси во насока на строга контрола и превенција од можните токсични полутанти и различните видови загадувачи од органско и неорганско потекло.

Разработените најдобро достапни техники многу јасно ги дефинираат чекорите во постапките за превенција и заштита на површинските и подземните водени ресурси. Притоа посебно место заземаат методите и постапките коишто обезбедуваат максимален степен на заштита или прочистување и профитабилност за разгледуваниот екосистем.

Водата е просирна течност којашто формира реки, езера и океани. Таа е главна состојка на течностите на живите организми. Водата е составен дел на живата материја и го условува постоењето на животот.

Непроценливото значење за постоењето на водата и животот кој го дава на Земјата, може да се согледа од повеќе аспекти.

- биолошки,
- хигиенски,
- здравствен,
- производствен и од аспект на транспорт.

Водата во течна фаза покрива 71% од површината на Земјата. Безбедната вода што се користи за пиење е основна потреба за луѓето и другите форми на живот, иако нема калориска и органска хранлива вредност. Чиста вода во светот има сè помалку и со тек на времето таа станува сè повеќе непристапна, подалечна и поскапа за човекот.

Проблемот со загадувањето на водите во денешно време е сè поголем и бара брзо решавање. Модерната процесна индустрија е најодговорна за создавањето на овој проблем. Според Светската здравствена организација, метали кои претставуваат најсериозна закана се кадмиумот, хромот, кобалтот, бакарот, оловото, никелот, живата и цинкот.

Најразличните методи и постапки за нивно отстранување од загадените води најчесто не даваат добри резултати или се прескапи за употреба при нивно целосно отстранување. Обично кога се користат методи како што се: хемиска преципитација и реверзна осмоза за отстранување на

метални јони од воден раствор може да дојде до нецелосно отстранување. Потребата од изнаоѓање на поисплатлив и побезбеден процес резултираше со потрага по други неконвенционални методи и материјали за отстранување на тешките метали од загадените води. Атсорпцијата е популарна метода за отстранување на тешки метали од загадени води и особено е ефективна кога природните материјали, кои се достапни во голем број или како одредени отпадни продукти од индустриски или земјоделски процеси се употребени како адекватни сорбенти. Приментата на природните зеолити како средство за отстранување на тешките метали е секогаш актуелна во истражувањата на голем број автори. Употребата на природните зеолити како атсорбенти е интересна за истражувачите главно поради нивните својства на атсорпција којашто овозможува комбинација на јонска измена и молекуларни својства коишто може лесно да се модифицираат. Всушност, атсорпционите процеси кои се развиваат во комерцијални димензии бараат способност од соодветни атсорбенти во квантитативна и економска смисла.

2. ПРЕГЛЕД НА ЛИТЕРАТУРАТА

2.1. Вода

Отсекогаш водата за човекот била симбол на животот. Водата е дел од нас и без неа не може ниту едно живо суштество. Човек без вода може да издржи само околу осум дена, додека без храна може да издржи неспоредливо подолго. Свежата вода е есенцијален ресурс и за сите облици на човечки активности. Почнувајќи од примитивниот развој на човештвото, значаен дел од историјата на цивилизацијата е со константно тежнење за користење на водните богатства. Човекот, општо гледано, во периодот на својот развој посветил мало внимание на рационалното користење на водните богатства и нивно зачувување (Khraisheh M.A.M., Al-degs Y. S., Mcminn W.A.M. 2004). Уште поголемо предупредување за значењето на водата за животот и развојот на човештвото стана големиот пораст на жители на Земјата во текот на 20 век. Една од причините за таквото однесување на луѓето е непознавањето на овој ресурс и неговите својства коишто го прават значаен за одржување на животот на Земјата, но и осетлив на различните човечки влијанија (Levinton, J. 1995).

Околу 71% од површината на Земјата е вода, од што поголемиот дел се наоѓа на јужната хемисфера. Од вкупната количина на вода околу 97.6% е солена морска вода, а само 2.4% е слатка вода којашто може да се користи за пиење, наводнување или за индустрија. Најголемиот дел од слатката вода се појавува како мраз на половите, во глечерите или во замрзната земја (Young, R.A., Loomis, J.B. 2014). Следниот важен удел е подземната вода. Водата од реките, езерата, од атмосферата, водата на површината на Земјата и од живите суштества е во безначајна количина во споредба со количината на половите. Само мал дел од слатката вода, околу 0.3%, е достапна како вода за пиење (Branko V., Admir Ć., Irem S., Sanda M., 2011).

2.2. Показатели на квалитетот на водата

Водата е многу необичен минерал, со физички и хемиски особини, какви што нема ни едно друго познато соединение или материја. Така, на пример, ниту една материја не може истовремено да се наоѓа во сите три агрегатни состојби: гасовита, течна и цврста. Водата има висока точка на вриење, додека мразот има висока точка на топење. Најголемата густина на

водата се појавува на 3.98°C, а не на точката на мрзнење, така што водата се шири при замрзнување. Водата поседува многу висок површински напон, а претставува одличен растворувач за многубројни материи (Neverre, N., Dumas, 2015). Наведените карактеристики на водата се последица на диполарниот карактер на молекулите на вода, кои се составени од два атома на водород и еден атом на кислород, и имаат молекуларна тежина 18. Ова е највообичаена форма на водата во природата (99.7%), но исто така се јавуваат и други видови на вода со молекуларна тежина 19, 20, 21, 22. Овие таканаречени „тешки води“ имаат значително различни физички и хемиски карактеристики од обичната вода, но поради нивната мала распространетост во природата овде се прикажуваат само особините на обичната вода.

Квалитетот на слободните еко-системи е променлив, бидејќи многу од продуктите на човечките активности неизбежно завршуваат во водите, додека други кои се ослободуваат во воздухот или земјата на крај повторно завршуваат во водните еко-системи. Одредувањето на квалитативните карактеристики на водата се врши со цел утврдување на статусот на површинските и подземните води, квалитетот на водата која се користи за пиење, квалитетот на отпадната вода која се испушта во животната средина итн. Квалитетот на водата се одредува врз основа на испитувањето на нејзините физички, хемиски и биолошки карактеристики.

2.2.1. Физички показатели

Во зависност од видот на водата која се испитува, најчесто се испитуваат следните физички параметри:

- температура;
- боја, мирис, вкус;
- концентрација на вкупните цврсти, суспендирани и растворени материи;
- матност или просирност;
- електроспроводливост.

Температура

Температурата на водата е доста важен параметар, бидејќи влијае на динамиката на одвивање на физичките, хемиските и биохемиските процеси. Генерално со зголемување на температурата на водата се зголемува брзината на одвивање на некои од хемиските и биохемиските реакции, а се намалува растворливоста на кислородот и некои други гасови.

Оптималната температура на водата за пиење е 8-12°C, а со порастот или намалувањето на температурите во однос на наведените се намалува питкоста (Bartholow, J.M. 1989). Температурата на водата посебно е значајна за поединечни видови на индустриски отпадни води кои може да имаат високи вредности на овој параметар, и преку 30°C, така што такви високи температури може да влијаат на еколошкиот статус на приемникот на тие отпадни води.

Боја, мирис и вкус

Бојата, мирисот и вкусот настануваат како последица на присуството на различни органски и неоргански материи во водата: хумински материи, минерални масла, сулфиди, феноли, метали и сл. Водата за пиење треба да е без изразена боја и мирис, за да биде прифатлива за консумирање. Вкусот на питката вода потекнува од растворените метали (Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F.J 1999). Кај отпадните води бојата, мирисот и вкусот се значајни како индикатори на присуството на различни загадувачи.

Вкупни цврсти материи

Вкупните цврсти материи претставуваат остаток по испарувањето на водата. Може да се јават во облик на суспендирани и растворени материи. Суспендираните материи по својата специфична тежина може да бидат полесни и потешки од водата. Во првиот случај овие материи испливуваат на површината на водата, додека во вториот лебдат во водата или се таложат. Во природните води суспендираните материи настануваат како последица на еродираниите честички од површините на сливните подрачја, како природни процеси на ерозии или како последица на човечки дејности. Влијанието на суспендираните материи на околината е многу разновидно: се зголемува матноста на водата, се намалува продирањето на светлост што

може да доведе до смалување на билошката продуктивност во водните системи, може да дојде до деструкција на природните живеалишта.

Суспендираните честички може да бидат база за адсорпција на нутриенти, тешки метали и биоциди што може да ја зголеми или намали достапноста на овие елементи на фитопланктоните и сл. Поради наведените влијанија, суспендираните материи се едни од најзначајните показатели на квалитетот на природни и отпадни води и по правило секогаш се испитуваат. При испитувањето на водите посебно е важно да се одреди учеството на минерални и органски материи, бидејќи тоа го одредува начинот на справувањето при процесите на пречистување на отпадни води (DeZuane, John 1997).

Матност

Матноста настанува како последица на суспендирани и колоидни материи во водата. Се изразува во единицата нефелометриски турбидитет (NTU). Како што е погоре наведено, следбено на зголемувањето на матноста на водата се намалува и длабочината на продирање на светлината, што ја лимитира продуктивноста на водните растенија (U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Washington, D.C 2005). Бидејќи фотосинтетските организми се наоѓаат на дното на синџирот на исхрана во водните екосистеми, оваа појава може да доведе до значајно влијание на повеќе организми во синџирот на исхрана. Матноста на водата не е пожелна ни во водата за пиење, а исто така и во технолошките потреби на некои индустрии (A.G. Mann, C.C. Tam, C.D. Higgins, & L.C. Lodrigues. 2007).

Електроспроводливост

Специфичната електроспроводливост (microS/cm) е параметар кој посочува на количината на вкупно растворени материи во водата и е доста корисен за оценка на степенот на загадување на водата. Електроспроводливоста, меѓутоа, не се појавува само како последица на загадување на водата. Висока електроспроводливост имаат солените води.

2.2.2. Хемиски показатели

Голем е бројот на различни неоргански и органски материи и параметри коишто го одредуваат квалитетот на водата. Испитувањето на сите хемиски показатели на квалитет е многу ретко можно и оправдано, поради техничката неможност да се испитаат сите, а посебно поради големите трошоци за такви анализи. Поради тоа во пракса се врши испитување само на одреден број хемиски параметри кои ќе дадат одговор на прашањето за квалитетот на водата или ќе покажат некои неспецифични параметри кои треба додатно да се испитаат.

Од хемиските показатели на квалитет најчесто се испитуваат:

- рН реакција, алкалитет и ацидитет;
- содржина на растворен кислород;
- тврдина;
- хемиска и биохемиска потрошувачка на кислород;
- содржина на микронутриенти: различни форми на азот (вкупен азот, амонијак, нитрати, нитрити, вкупен азот по келдал) и фосфор (вкупен фосфор и ортфосфати);
- тешки метали.

Во природните и отпадните води освен наведените параметри во зависност од целта на испитувањето и видот на водата, анализата опфаќа и содржина на хлориди, сулфати, сулфиди и вкупни масла и масти, минерални масла, детергенти, феноли, цијаниди, полихлорирани бифенили, пестициди и други органски и неоргански соединенија.

рН вредност

Ова е еден од основните показатели на квалитетот на природните и отпадните води. Се изразува како негативен логаритам на моларна концентрација на водородните јони во водата со изразот

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

и се користи за одредување на киселоста на водата.

Земајќи ги предвид хемиските карактеристики на водата, рН вредноста може да се движи во опсег од 0 до 14. Киселата вода има рН вредност <7 , а базната вода >7 , додека неутралната реакција на водата се карактеризира со $\text{pH}=7$.

Базната реакција кај водата, главно, потекнува од карбонатите и бикарбонатите кои настануваат со растворање на содржина од карпите. Се смета дека водата има добар квалитет кога pH е во границите 6.5-9.5, што се гранични со вредности на водата за пиење. Алкалитетот и ацидитетот се мерка за пуферниот капацитет на водата, кој се одредува со додавање (титирање) на одредена количина на киселина или база во вода до постигнување на зададените вредности за pH.

Содржина на растворен кислород

Содржината на кислород во природните води е еден од најзначајните показатели за квалитетот на водата, бидејќи кислородот е клучен за метаболизмот на сите аеробни акватични организми. Кислородот доаѓа во водата преку растворање од атмосферата, како и од фотосинтезата на водните растенија. Растворливоста на кислородот од атмосферата зависи од температурата, притисокот на воздухот и водата, соленоста на водата и слично.

Најзначаен фактор е температурата, бидејќи растворливоста значајно расте со опаѓање на температурата на водата. Така, на 0°C растворливоста на кислородот во чиста вода изнесува 14.62 mg/l, на температура од 20°C растворливоста е 9.09 mg/l, а на 40°C само 6.41mg/l. Наведените концентрации означуваат заситување на водата со кислород. Меѓутоа, содржината на кислород во природните води многу ретко кореспондира со наведените концентрации. Содржината на кислород е обично помала во однос на концентрацијата при заситување, како последица на потрошувачката на кислород за оксидација на различни органски и неоргански соединенија во водата. Во одредени услови, возможно е содржината на кислород во водата да е поголем од степенот на заситување, што е како последица на фотосинтетското дејствување на алгите и други водни растенија.

Тврдина на водата

Тврдината на водата се одредува со количината на калциумови и магнезиумови соли. Постои карбонатна тврдина, којашто е последица на содржината на калциум и магнезиум јони поврзани во вид на карбонати и

бикарбонати во водата и некарбонатна тврдина, која потекнува од калциум и магнезиум јони во форма на сулфати, хлориди и нитрати. Некарбонатната тврдина се нарекува трајна тврдина, бидејќи не се отстранува преку таложење при вриење на водата, наспроти карбонатната тврдина. Тврдината кај нас најчесто се изразува во $\text{mg CaCO}_3/\text{l}$.

Тврдината дава карактеристичен вкус на водата за пиење. Водата со средна тврдина е најпогодна за пиење, додека многу меката вода е со блуткав вкус. Водата со висока тврдина, освен за пиење, неповолна е и за многу индустриски процеси, посебно ако истата се користи во системите за ладење.

НРК и ВРК

Во природните и отпадните води се присутни различни органски материи. Поради големиот број на различните органски материи нивното директно одредување е многу сложено, а во повеќето случаи е и многу скапо. Од таа причина содржината на органските материи се одредува индиректно, со одредување на хемиската и биохемиската потрошувачка на кислород за нивна оксидација.

Кај хемиската потрошувачка на кислород одредувањето на содржината на органски материи се врши со користење на јако хемиско оксидационо средство калиум дихромат и во услови на јако кисела средина и температура на вриење. Потребно е да се нагласи дека во ова испитување не реагираат сите органски материи со оксидационото средство. И покрај тоа, се смета дека на овој начин се одредува кислородниот еквивалент на „вкупно“ присутни органски материи во водата. Во природните и отпадните води од посебно значење е да се одреди учеството на органски материи кои што можат да се минерализираат преку микробиолошките процеси на разградување. Имено, биолошки разградливите материи претставуваат опасност за природните води, бидејќи во природни услови се одвива разградување на овие материи со трошење на кислородот во водата.

Биохемиската потрошувачка на кислород се одредува со мерење на потрошувачката на кислород за оксидација на органските материи од микроорганизмите, под стандардни услови (20°C и доволна количина на кислород и микроорганизми). Одржувањето на стандардни услови при

испитувањето е многу битно, бидејќи брзината на процесите на микробиолошка оксидација многу зависи од овие фактори. Микробиолошката оксидација на органските материи е процес кој трае релативно долго, во зависност од температурата во текот на 10 до 30 дена. Бидејќи се работи за доста долго време за изведување на една анализа, усвоено е преку конвенција одредувањето на биохемиската потрошувачка на кислород да се врши по пет дена, што се означува со BPK_5 . Потрошувачката на кислород за оксидација на органските материи по пет дена е помала од вкупната потрошувачка на кислород за целосна оксидација, односно $BPK_5 < BPK_{tot}$. Имајќи предвид дека микроорганизмите можат да оксидираат само еден дел од присутните органски материи во водата, додека делот кој е присутен во вид на комплексни органски соединенија не можат, секогаш важи следната релација: $BPK_5 < BPK_{tot} < НРК$.

Содржина на микронутриенти

Азотот и фосфорот се биогени елементи кои се наоѓаат во состав на живата материја и многу органски и неоргански соединенија. Растенијата ги земаат во големи количини и затоа се нарекуваат макронутриенти. Доколку азотот и фосфорот се испуштаат во поголеми количини во природната вода, може да дојде до појава на еутрофикација. Еутрофикацијата е процес на збогатување на водата со нутриенти, што резултира со зголемено примарно производство, односно продукција на водни растенија. Азотот во водата се појавува во повеќе различни валентни форми, како амониум јон, нитрат, нитрит јон и органски азот. Амониумот вообичаено се смета за индикатор на фекално загадување на водното тело, како и на распаѓање на органски материи. Фосфорот во водата најчесто се јавува во форма на ортофосфат. Фосфорот е најчесто лимитирачки нутриент во водениот екосистем, односно нутриент кој се наоѓа во најмала количина релативно на односот на останатите елементи и соединенија коишто им се потребни на водните растенија за својот раст и развој. Поради тоа е посебно важна контролата на содржината на фосфорни форми во природните и отпадните води (С.Кувенциев, 2009).

Тешки метали

Тешките метали претставуваат елементи со релативна голема густина, чијашто вредност е над 5 g/cm^3 . Тие спаѓаат во групата на најопасни неоргански загадувачи на животната средина, бидејќи не се биоразградливи, тежнеат кон биоакумулацијата и имаат токсичен ефект дури и при пониски концентрации. Загадувањето на животната средина со тешки метали, како што се: Cr, Pb, Cu, Cd, Ni, Co, Zn, и др., во поголема мерка е последица на испуштање на непрочистени или недоволно прочистени индустриски отпадни води, ископување на руда, површинска обработка на металните предмети и др. (S. Sharma, 2015).

2.2.3. Биолошки показатели

Од биолошките показатели на квалитетот на површинските и отпадните води вообичаено се испитуваат:

- микробиолошки состав на водата;
- хидробиолошки квалитет на водата.

Микробиолошки состав на водата

Голем број отпадни води, вклучително и комуналните и санитарните отпадни води од индустријата, содржат бактериолошко загадување. Ова загадување, без оглед дали отпадните води се пречистуваат или не, на крајот достигнува и во природните води. Поради важноста за здравјето на луѓето, содржината на бактерии и други микроорганизми во водата претставува најзначаен санитарно-хигиенски показател за квалитетот на водата (Spellman, F. R., Ph.D. 1997). Во природните и отпадните води може да бидат присутни различни микроорганизми-бактерии, вируси и др.

Меѓутоа, преку микробиолошко испитување главно се опфаќаат само одделни индикаторски микроорганизми, кои покажуваат на појава на загадување, а некаде и на изворот на загадување. Како индикатор за микроорганизмите се применуваат колиформните бактерии кои не се специфични индикатори на фекално загадување. Поради тоа, покрај вкупните колиформни бактерии дополнително се испитуваат и термотолерантните колиформи – фекални колиформни бактерии, стрептококи и ентерококи од фекално потекло, како и сулфато-редуцирачки

кlostридии. Во водата за пиење не е дозволено присуство на колиформни бактерии, како и бактерии од фекално потекло (С.Кувенџиев, 2009).

2.3. Класификација на водите според квалитетот

Со Уредбата за класификација на водите се опфатени 204 загадувачи, а исто така е нагласено дека треба да се води сметка и за синергетскиот ефект кој е предизвикан од загадувачите ако се присутни истовремено.

Според класификацијата разликуваме пет класи на вода.

Во **првата класа** на води спаѓаат најчисти природни олиготрофични води, т.е. води за пиење минимално дезинфицирани. Ова се води кои се заситени со кислород со квалитетен пуферски капацитет, содржината на бактерии и нутриенти е мала и се без мирис, боја и без видливи материи.

Во **втората класа** на води спаѓаат водите кои се мезотрофични, минимално загадени, кои се употребливи во прехранбената индустрија и за пиење со претходно пречистување (коагулација, дезинфекција, филтрација и други методи). Исто така, тие не треба да содржат мирис, боја и видливи материи.

Во **третата класа** на води спаѓаат води кои се умерено еутрофични. Се користат по нивно пречистување во некои индустрии, освен во прехранбената индустрија, а примарни се за наводнување. Може да имаат недостаток на кислород и слабо забележливи мирис и боја.

Во **четвртата класа** на води спаѓаат водите кои се позагадени и кај нив постои „цветање“ на алгите. Овие води може да се користат за спорт и рекреација, но кај нив поради тоа што може да се создадат анаеробни услови може да дојде до изумирање на рибите.

Во **петтата класа** на води спаѓаат води со најнизок квалитет на вода кои се многу загадени, хипертрофични и без претходно пречистување не може да се користат за каква било потреба. Овие води се без пуферски капацитет (Милтон М., 1997).

Исто така се врши категоризација на водата со цел да се зачуваат природните води од загадување. Оваа категоризација е пропишана и предвидена и со законски акти, каде што водите се поделени на пет категории за чистота на водата (Уредба за класификација на водите, „Сл. весник на РМ“ бр. 18/1999).

Во табела 1 се прикажани максимално дозволените концентрации на тешки метали за води во Р. Македонија (извадок од Регулатива за класификација на води, „Службен весник на РМ“ бр. 18-99).

Табела 1. Стандарди за квалитетот на водите во Р. Македонија: максимално дозволените концентрации (MAC: тешки метали) за водите
Table 1. Standards for water quality in the Republic. Macedonia: The maximum allowed concentrations (MAC: Heavy metals) in water

Елементи Elements	Класификација на води и концентрација Classification of water and concentration ($\mu\text{g} / \text{L}$)		
	I-II	III-IV	V
Al	1500	1500	> 1500
Sb	30	50	> 50
As	30	50	> 50
Cu	10	50	> 50
Ba	1000	4000	> 4000
Be	0.2	1	> 1
Bi	50	50	> 50
Zn	100	200	> 200
Cd	10	10	> 10
Co	100	2000	> 2000
Se	100	500	> 500
Cr	50	100	> 100
Cr ⁶⁺	10	50	> 50
Mn	50	1000	> 1000
Mo	500	500	> 500
Ni	50	100	> 100
Pb	10	30	> 30
Pd	2	20	> 20
Ag	2	20	> 20
Ta	3	30	> 30
Ti	100	100	> 100
V	100	200	> 200
Вкупно/Total Hg	0.2	1	> 1

2.4. Загадување на водите

Загадувањето на водите може да биде од природен и антропоген извор.

Природно загадување на водите. Природниот извор на загадување на водите се јавува како резултат на природно ерозивни процеси. При тој процес се оштетува педосферата, како и површинските води, при што кај нив се внесува голема количина на токсични минерали и органски материи.

Антропогено загадување на водите. Кај ова загадување главен фактор е човекот. Потеклото на ова загадување може да биде од: комунални отпадни води, отпадни води од домаќинствата и сточарските фарми, отпадни води од индустриите и од земјоделските површини, термички води, води кои течат на површината на почвата и др. (A. B. Pérez-Marín, A. Ballester, 2008), (Z. Reddad, C. Gérente, 2003).

Комунални отпадни води: Комуналните отпадни води од домаќинствата содржат биодеградабилни органски материи од животинско и од растително потекло, а може да содржат и елементи на синтетички средства за миење, перење и други санитарни потреби. Во зимските месеци поради користење на сол и други материи по сообраќајниците се загадуваат комуналните води, а исто така и со измивање на улиците преку канализацијата за атмосферските дождови стигнуваат во реките или водните акумулации. Градските комунални води, фекалните води и водите од депониите на органскиот отпад се биолошки загадени со патогени вируси, бактерии, паразити и други микроорганизми. Во комуналните отпадни води може да се најдат и разновидни тении, паразитски глисти и друго, кои може да предизвикат различни заболувања. Количината на комуналните отпадни води зависи од количината на искористена вода во домаќинствата кои може да бидат оптоварени со органски материи кои се биодеградабилни и се од растително и животинско потекло, од поплавните води, од депонирање на градското ѓубре, од одведување со дождовни води и др. (N. Veljković, D. Vidojević, и M. Jovičić, 2010).

Индустриски отпадни води: Индустриските отпадни води може да се групираат по потекло во зависност од индустриската гранка. Може да бидат од рударска, хемиска, петрохемиска, црна и обоена металургија, прехранбена, текстилна, индустрија за хартија, гума, кожа и др.

2.4.1. Загадување на водите со тешки метали

Иако некои тешки метали имаат важна биолошка улога за растот на билките и многу животни, како што се железо, манган, кадмиум, бакар, цинк, бор, кобалт, молибден и ванадиум, тешките метали се сметаат за опасни и штетни во природните и отпадните води (Afifi, A.A., Abd El-Rheem, Kh. M., Youssef, R.A. 2011). Во одредени концентрации тешките метали се токсични за живите организми. Иако нивото на токсичност зависи од видот на организмите и некои други фактори, генерално може да се каже дека граничните вредности за токсичност за сите тешки метали се многу ниски (Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G. 2001). Посебно се опасни тешките метали кои имаат способност за биоакумулирање во живите организми. Пример за таков тежок метал е живата, која во органска форма се биоакумулира и биомagniфицира во синџирот на исхрана, што може да доведе до оштетување на централниот нервен систем и други здравствени проблеми (Grady Jr, C.P.L., Daigger, G.T., Love, N.G., Filipe, C.D.M. 2011).

Загадувањето на водените системи со тешки метали кои потекнуваат од различни извори на загадување претставува еден од најголемите проблеми со кој се среќаваат луѓето во последните децении (S. Sharma, 2015).

Тешките метали се вбројуваат во групата на стабилни загадувачки супстанции кои со вклучувањето во синџирот на исхрана пројавуваат низа штетни влијанија на биолошките системи дури и при многу ниски концентрации (Kesenci K., Say R., Denizli A. 2002). Со цел ефикасно решавање на овој проблем, низ целиот свет се вршат бројни истражувања за да се пронајде или подобри некоја метода за да ја намали концентрацијата на тешките метали во водата до најниски вредности. Густината на тешките метали достигнува до 5 g/cm^{-3} . Под тешки метали спаѓаат:

- преодни метали;
- металоиди;
- актиноиди;
- лантаниди.

Овие метали спаѓаат во групата на неоргански загадувачи кои се најопасни и тежнеат кон биоакумулација. Иако се опасни при пониски

концентрации, некои од нив се токсични само при поголеми концентрации. При присуство на овие загадувачи доаѓа до промена на физичко-хемиските параметри на квалитетот на водата.

Низ конкретни примери за тоа каде се појавуваат, како ја загадуваат животната средина и како можат да влијаат на влошување на здравјето на луѓето и состојбата на другите живи суштества ќе наведеме за неколку од нив: никелот (Ni), кобалтот (Co) и хромот (Cr), бидејќи истите претставуваат цел на истражувањата во оваа докторска дисертација.

2.4.1.1. Никел

Чистиот никел е цврст, сребрено-бел метал, што има својства коишто го прават многу употреблив за комбинирање со други метали за формирање на легури. Некои од металите со коишто никелот може да формира легура се железото, бакар, хром и цинк. Овие легури се користат за правење на метални пари, накит и во индустријата за правење на топлински изменувачи. Повеќето од количината на никел се користи во производство на нерѓосувачки челик. Исто така, има соединенија коишто се состојат од никел и хлор, сулфур или кислород. Многу од овие соединенија се лесно растворливи во вода и имаат карактеристична зелена боја. Овие соединенијата на никел се користат за боена керамика и производство на батерии и катализатори. Никелот се ослободува во атмосферата при ископување на неговите руди и од индустриите коишто користат никел, легури на никел или негови соединенија. Овие индустрии, исто така, ослободуваат никел и во нивните отпадни води (Madhava et al., 2009). Никелот којшто произлегува од фабриките за производство на струја е прицврстен за мали честички на прашина коишто се таложат на почвата или се преземени од дождот или снегот. Голем дел од никелот во животната средина завршува во почвите или седиментите каде што цврсто се врзува со железото или манганот. Под кисели услови никелот е повеќе подвижен во почвата и може да премине во подземните води.

Никелот не се концентрира во рибите. Истражувањата покажуваат дека некои од растенијата можат да акумулираат никел. Сепак, се докажало дека никелот не се акумулира во малите животни кои живеат на земјата.

Никелот може да навлезе во човечкото тело кога се вдишува воздух кој содржи никел, кога се пие вода или се јаде храна што содржи никел и кога кожата доаѓа во контакт со никелот. Кога никелот ќе навлезе во човечкото тело може да оди до сите органи, но најмногу во бубрезите. Најчестите штетни ефекти на никелот врз здравјето на луѓето се манифестираат преку алергиска реакција. Просечно 10-20% од популацијата е алергична на никел.

Посериозните штетни ефекти се хроничен бронхитис, намалена функција на белите дробови, рак на белите дробови и носните синуси. Изложеноста на високо ниво на соединенија на никел коишто се лесно растворливи во вода може, исто така, да резултираат во заболување од рак (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005).

2.4.1.2. Кобалт

Кобалтот е елемент којшто се наоѓа во природата и има својства слични на оние како кај железото и никелот. Кобалтот има многу нестабилни или радиоактивни изотопи, од коишто два се комерцијално важни: кобалт-60 и кобалт-57. Сите изотопи на кобалтот имаат слично или исто хемиско однесување во животната средина и исто влијаат на човечкото тело. Сепак, изотопите имаат различни масени броеви, а радиоактивните изотопи имаат различни радиоактивни својства, како што е времето на полураспаѓање. Мали количини на кобалт природно може да се најдат во повеќето карпи, почва, вода, растенија и животни. Кобалтот е вообичаено измешан со други метали во легури, коишто се поотпорни на корозија. Овие легури се користат во бројни воени и индустриски апликации. Кобалтот може да се појави и од природни и од човечки активности. Може да премине во водата и во воздухот или да се исталожи на земјата и дополнително може да навлезе во површинските води преку дождовната вода што дотекува поминувајќи низ почва и карпи што содржат кобалт.

Кобалтот не може да биде уништен во животната средина, туку само ја менува својата форма. Кобалтот ослободен во водата може да се задржи на некои честички во водата или на седиментот на дното. Кобалтот во почвата е често силно врзан со честичките од почвата и поради тоа нема да премине многу длабоко во земјата. Растенијата можат да акумулираат многу мали

количини на кобалт од почвата, особено во деловите од растението коишто најчесто се јадат, како што се плодовите и семињата. Иако животните кои ги јадат овие растенија акумулираат кобалт, не е познато дека кобалтот се биомагнифицира во синџирот на исхрана.

Кобалтот може да навлезе во човечкото тело кога се вдишува воздух којшто содржи прашина со кобалт, кога се пие вода или јаде храна што содржи кобалт или кога кожата допира материјали што содржат кобалт. Најчестиот начин на изложеност на кобалт е преку храната и водата. Кобалтот има и предности и недостатоци по човековото здравје. Предноста е во тоа што е дел од витаминот B12, којшто е есенцијален за луѓето. Штетниот ефект е тоа што може да влијае на оштетување на тироидната жлезда и на видот. Исто така, изложеноста на радиоактивен кобалт може да биде опасно за здравјето со тоа што гама зраците би предизвикале оштетување на клетките. Изложеноста на нерадиоактивен кобалт за време на бременоста кај жените може штетно да влијае на здравјето на фетусот (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004).

2.4.1.3. Хром

Хромот, исто така, се појавува природно во карпите, животните, растенијата и почвата, каде што постои во комбинација со други елементи со кои формира бројни соединенија. Трите најчести форми на хром се: хром (0), хром (III), и хром (VI). Хромот често се користи во производството на метални легури, како што е нерѓосувачкиот челик. Хромот може да биде ослободен во воздухот, почвата и водата од индустриите коишто користат хром во боењето на кожа, текстилната индустрија, преработката на кожа итн. Хромот, исто така, може да биде ослободен во средината од согорувачкиот или природниот гас, јаглен и масла.

Тој вообичаено не се задржува во атмосферата, туку се депонира во почвата и водата. Таму може да премине од една форма во друга зависно од условите. Хромот повремено се детектира во подземните води, водата за пиење или во почвените примероци. Некои од начините за изложеност на хром вклучуваат пиење на вода и миење со вода што содржи хром. Изложеност во трагови можна е и преку храната. Хромот во телото

преминува од хром (VI) во хром (III). Поголем дел од хромот излегува од телото за една недела иако нешто останува во клетките по неколку години.

Најчестиот здравствен проблем се појавува на респираторниот тракт кај работниците изложени на хром. Исто така, хромот може да влијае и на машкиот репродуктивен систем, а Интернационалната агенција за испитување на ракот го дефинира хромот (VI) како карцероген (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012).

2.5. Пречистување на отпадни води

Во зависност од бараниот квалитет на водата што се прочистува, процесот на пречистување може да се врши низ неколку фази. Тие се: примарна, секундарна и по потреба терциерна фаза. Исто така се користат и неколку методи за пречистување на отпадни води, тие се механички, физички, хемиски и биохемиски методи.

2.5.1. Примарно пречистување

Примарното пречистување е прв чекор при пречистување на водите коишто во основа го задоволува степенот на пречистување на отпадните води, а притоа се отстрануваат покрупни или поситни цврсти честици од органско или минерално потекло кои се наоѓаат на површината на водата (платно, хартија, листови, дрво и др.) или пак се таложат во неа. Некои отпадни материи кои се покрупни при пречистување на отпадните води се собираат со помош на подвижни или стационарни решетки или, пак, има и мелници каде што задржаните покрупни честици се раздробуваат на поситни.

Кај оние материи кои се полесни од водата (нафта, смоли, масла и др.) се користат флотатори по што се собираат таквиот вид материи, а погрубиот седиментиран талог (тиња, песок, минерални материи и др.) се задржува со таканаречени фаќачи на песок, низ кои водата поминува со брзина од 0,30m/s.

По механичкото пречистување отпадната вода се носи во таложни базени кои можат да бидат проточни или стационарни, и во зависност од нивната функција и конструкција може да бидат хоризонтални, вертикални, радијални, во вид на бунари и др. Во овие таложни системи водата се движи

со брзина од 2 до 10 mm/s, за време од 1 до 2 часа, и тука се врши потемелно механичко пречистување каде што се седиментираат честички со многу мали димензии. Седиментацијата се врши и во стационарни базени од каде што загадената вода се пропушта во други базени. Сталожената тиња се обезводнува и се користи во земјодеието како ѓубриво. Ако содржи токсични материи, откако ќе се неутрализира се депонира или спалува (Т. А. Kurniawan, G. Y. S. Chan, 2006). Кај механичкото пречистување може да се применат и хемиски методи при обработка на индустриски отпадни води. Ова е поради тоа што водата може да содржи некои колоидни суспензии кои не се седиментираат, па во неа се додаваат некои хемикалии кои ги суспендираат честичките кои лебдат во водата. Со ова се врши агломерација до големина на нивна коагулација, а притоа се забрзува седиментацијата. Како коагуланти се користат: железо хлорид и сулфид, алуминиум сулфат, гасена вар и др. во количина 30-100 mg/l. Водата се хлорира пред да се испушти во седиментационите базени, бидејќи хлорот ги уништува патогените организми и оние организми кои предизвикуваат гниење што значи со тоа се стабилизира ферментационата наклоност на водата. Со хлорирањето на водата се отстранува мирисот, а со тоа и се дезинфицира водата.

2.5.2. Секундарно пречистување

Примарната дејност на секундарното пречистување е разградување на органските материи како и при самопречистување на водите или минерализација на органските материи на почвата под влијание на почвените аеробни микроорганизми. Во присуство на кислородот бактериите ги оксидираат органските материи до јаглерод диоксид и вода. Тоа значи дека е потребен доволен број микроорганизми (минерализатори) кои се хранат со органските материи на загадената вода, како и доволна количина на кислород, а притоа и доведување до контакт на бактериите со хранливите материи. Овие аеробни услови непрекинато се одржуваат по вештачки пат и притоа ова пречистување е контролирано и временски скратено и се одвива на ист начин како и самопречистувањето на водата. По минерализацијата водата се одведува во базени за да се избистри или во водоприемникот, а тињата која е исталожена и се состои од цврсти неразградени честички по

нивното филтрирање и сушење се отстранува од системот и се депонира. Еден дел од активната тиња мора да се рециклира во базенот за биолошко разградување на органски материи, за да се одржат бактериските колонии. Со ова биолошко пречистување БПК може да се намали за 95%, водата е бистра, отстранети се суспендираните материи, се добива добар квалитет на водата, па со ваков степен на пречистеност може директно да се испушти во водотеци.

2.5.3. Терциерно пречистување на водите

Терциерното пречистување на водите е поскап метод, затоа не се применува за комунални отпадни води, туку се применува на индустриски отпадни води кои би се користеле за специјални намени. Најпознати методи за овој третман се:

- електролиза,
- мембранска филтрација,
- јонска измена,
- адсорпција.

Електролиза

Со методот на електролиза се врши пропуштање на електрична струја низ загадената вода, при што јоните на електролитите се насочуваат кон анодата или катодата, каде што се неутрализираат. Во случај да се користат железни електроди, тогаш се добиваат оксидни хидрати на железо, кои делуваат како коагуланти.

Мембранска филтрација

Мембранската филтрација во последниве децении привлече големо внимание. Големината на честичките го одредува видот на мембраната која ќе се примени. Мембранската филтрација е поделена на ултрафилтрација, нанофилтрација и реверзна осмоза.

Ултрафилтрацијата се базира на големина на порите на мембраната (5-20 nm) и со оваа метода може да се одвојат тешки метали, макромолекули и суспендирани материи. Отстранувањето на тешки метали од отпадни води со примена на реверзна осмоза се базира на употребата на

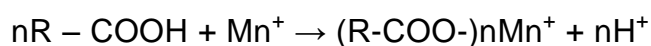
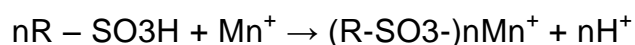
полупропустливи мембрани кои овозможуваат премин на вода и задржување на тешки метали. Големината на порите на мембрана која најчесто се користи може да биде и под $10^{-4} \mu\text{m}$. Со нанофилтрација тешките метали од загадени води се отстрануваат со примена на механизмот кој вклучува просторни и електрични ефекти. Намалувањето на брзината на протокот по одреден период на употреба, затнувањето на мембраната, високата потрошувачка на електрична енергија, како и потребата од обучен персонал да работи на процесот на третман на отпадни води се наведуваат како главни недостатоци на овој метод.

Јонска измена

Јонска измена е процес каде што доаѓа до реверзибилна измена на јони помеѓу цврста и течна фаза, односно јоноизменувачка смола, се отстрануваат јони од течната фаза и се ослободуваат јони со слично наелектризирање во хемиски еквивалентна количина без структурна промена на јоноизменувачката смола. Принципот на методот е едноставен односно отпадната вода се пропушта низ една страна на колона под притисок, при што јоните на тешките метали од отпадната вода се задржуваат на смолата и така се отстрануваат. Кога ќе се постигне капацитетот на границата на заситување на смолата, колоната се испира и потоа се регенерира.

Јоноизменувачките смоли во зависност од потеклото може да се: природни или синтетички. Во зависност од видот на функционалната група се делат на: анјонски и катјонски.

Јоноизменувачките смоли со сулфонски ($-\text{SO}_3\text{H}$) и карбоксилни ($-\text{COOH}$) групи се најчесто применети катјонски изменувачи. При поминување на растворот со јони на тешки метали (Mn^{+}) низ колона со катјонски изменувачи ($n\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$) доаѓа до нивна замена со водородни јони (H^{+}) на смолата.



Почетната концентрација на јони на метали, температурата, времето на контакт, рН, јонската сила се параметри кои влијаат на процесот на јонска измена. Заситувањето на јоноизменувачката смола по парцијално

отстранување на тешките метали, високата цена на јоноизменувачките колони и инструментите се главните недостатоци на овој метод. Подостапни и поевтини се: глината, зеолитите и други силикатни материјали.

Атсорпција

Кога две различни фази се допираат тие се раздвоени со гранични слоеви. Граничната област помеѓу двете фази нема ист состав како и целиот систем, поради површинската појава што се појавува на допирната површина. Како што се знае, површината на течноста се наоѓа во состојба на површински напон, притоа настојува да ја намали слободната енергија на површината преку намалување на слободната површина. До намалување на слободната енергија на површината може да дојде и преку зголемување на концентрацијата на растворената супстанција на површината во однос на останатиот дел од растворот (Ruthven D.M., 1984).

Всушност, атсорпција е појава при којашто на површината на фазата се зголемува концентрацијата на некоја компонента, со што се намалува слободната енергија на површината (Tien C., 1994). Атсорпцијата е популарна метода за отстранување на тешки метали од загадени води (Ahmaruzzaman, M. and D.K. Sharma, 2005). Атсорпцијата е ефективна кога како атсорбенти се користат природни материјали кои се достапни во голем број, како и одредени отпадни продукти од индустриските или земјоделските процеси. Примената на природните зеолити како средство за отстранување на тешките метали е добро проучено од многу автори (Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D. 1999).

Употребата на природните зеолити како атсорбенти се интересни за истражувачите главно поради нивните својства на атсорпција којашто овозможува комбинација на јонска измена и молекуларни својства што може лесно да се модифицираат (Worch, E. 2012).

Има два типа на атсорпција: физичка и хемиска. Физичката атсорпција е процес каде што атсорбентот се соединува со атсорбатот со Ван дер Валсови сили. Хемиската атсорпција е вид на атсорпција којашто се карактеризира со силно заемно дејство помеѓу атсорбентот и површината на атсорбатот. Оваа атсорпција се карактеризира со јонски ковалентни сили

наспроти физичката адсорпција којашто се карактеризира со слаби Ван дер Валсови сили (Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro, M.M.L., Suhas 2009).

Адсорбенти

Со долготрајни истражувања пронајдени се различни видови адсорбенти. Има неколку вида на адсорбенти кои се наоѓаат во продажба: силика гел, активен алуминиум, активен јаглен и зеолит.

Силика гелот е еден од најдобрите неоргански материјали што може да се употреби за адсорпција на тешки метали доколку нивната површина е воедно и термички и хемиски стабилна за време на процесот на реакција, а исто така и евтин материјал. Силика гелот е нетоксичен, инертен и се подготвува со реакција помеѓу натриум силикат и оцетна киселина. Структурално силика гелот е претставен со континуирана мрежа на сферични колоидални честички и целата структура се состои од SiO_4 тетраедри. Овој силиконски тетраедрон му дава на силика гелот бројни реактивни површини коишто придонесуваат за добар капацитет на адсорпција на тешките метали (Rangsayatorn et al., 2004).

Активниот алуминиум е најшироко распространет адсорбент, затоа што поседува атмосферски својства коишто овозможуваат да се однесува и како киселина и како база. Способноста на големината на неговите пори овозможува спектар на единствени својства коишто овозможуваат адсорпција на микropори, мезопори и макropори. Активниот алуминиум може успешно да се регенерира, при што значително се намалува цената на третманот (Farooqi, A., Masuda, H., Firdous, N. (2007). Активниот алуминиум претставува гранулат којшто е порозен и се произведува со дехидратација на алуминиум хидроксид на високи температури. Тој е филтер медиум кој се добива со третирање на алуминиумска руда, така што станува порозен и високоадсорптивен. Активниот алуминиум отстранува разни загадувачи како што се флуорид, арсен, селен и др. Овој медиум бара периодично пречистување со соодветен регенератор, како што е некој тип на стипса или киселина за да остане активен. Главната негативност на активниот алуминиум е тоа што адсорбентот е поефикасен само при пониско pH и помали загадувања, така што арсенитите мора да бидат пероксидирани до арсенати пред адсорпција (Johnson, 2005).

Активниот јаглен е најпопуларниот и најшироко употребуван адсорбент при третман на отпадни води (Ho, Y. 2004), (Huang C.P., Ostovic F.B., 1978). Активниот јаглен е добро познат комерцијален материјал кој ефективно се употребува како адсорбент за отстранување на широка палета на органски и неоргански загадувачи при рафинирање на шеќер, хемиска и фармацевтска индустрија, третмани на води и отпадни води. Исто така е најнефективен растворувач при процесите на пречистување на вода (Qi, S., Schideman, L., Marinas, B.J., Snoeyink, V.L. 2007). Ова е поради тоа што активниот јаглен има висока активна површина и добро структурирани внатрешни микропори кои резултираат со висока површинска активност (Qi, S., Schideman, L., Marinas, 2007). Неговата структура се состои од искривени тридимензионални ароматични листови и ленти на примарен шестаголен графички кристалит (crystallite) (Stoeckli, 1990), (Davidson et al., 1968). Тој се добива од разни јаглеродни материјали, вклучувајќи дрво, тресет, јаглен, нафтени продукти и др. (J. W. Shim, S. J. Park, 2001). Овие материјали се активирани со оксидација на пара или јаглерод диоксид на висока температура. Ефективноста на активен јаглен кој делува како адсорбент на разни загадувачи е добро позната. Колку е поголем квалитетот на активниот јаглен толку е поголема цената.

Истражувањата на зеолитите ги претставуваат како евтини и економски прифатливи, со високоефективен начин за отстранување на тешките и токсични метали кои се растворени во загадените води. Поголем дел од истражувањата за зеолитите се спроведени во втората половина на претходниот век, ставајќи акцент на синтетските зеолити, а природните зеолити почнале да стануваат интересни за научниците дури во последниве години (O. Hernandez-Ramirez, S. M. Holmes, 2008).

2.6. Зеолити

Зеолитите се микропорести кристали со определена геометрија на скелетот и претставуваат адсорбенти кои се карактеризираат со дијаметар на порите помал од 1,5 nm (слика 1). За овие микропорести адсорбенти претпоставката за адсорпциона површина ја губи физичката смисла, бидејќи адсорпцијата во нив се одвива со наполнување на целиот волумен на шуплините.



Слика 1. Изглед на зеолит
Figure 1. Image of zeolite

Единствените и уникатни физички и хемиски својства на зеолитите привлекуваат голем број на истражувачи од 18 век наваму. Зеолитите биле именувани од страна на шведскиот минералог Axel Fredrick Cronstedt во 1756 год., а името го добиле од грчкиот збор ζέω (zeō), што значи „врие“ и λίθος (lithos), што значи „камен/карпа“. Во склопена смисла значи минерали кои ја отстрануваат водата кога е доведена до степен на вриење (Zamzov M. J. and Murphy J. E. 1992).

Зеолитите се природни минерали, тие се термално стабилни и отпорни на радијација. Овие минерали се ископуваат на повеќе места низ целиот свет. Основните карактеристики на секој зеолит се засноваат и определуваат според неговата генеза. Малите природни разлики, како што се: температурата, географската локација и карактеристиките на водата и земјата во која се наоѓаат претставуваат помалку различна композиција и затоа некои уникатни карактеристики се појавуваат во секој различен регион. Тие се порести кристали кои се карактеризираат со определена структура на

скелетот и со регулирана геометрија на порите (внатрешно кристални шуплини и канали). Како важна особина на зеолитите се јавува можноста за варирање на хемискиот состав на кристалите и геометриските параметри (формите и димензиите) на внатрешно кристалните пори т.е. можноста за хемиска модификација што може да се постигне или со вметнување на условите на синтезата или со вметнување на хемискиот состав на кристалите на зеолитот од еден ист структурен тип. Физичката структура на зеолитите е порозна, со нецелосно затворени меѓусебно поврзани шуплини, во кои се сместени сите метални јони и молекули на вода. Зеолитите имаат висок капацитет на јонска измена, капацитет на селективна адсорпција, термална и механичка стабилност. Големината на микропорите кај зеолитните адсорбенти е контролирана од страна на кристалните структури и всушност не постои делба во големината на порите. Ова води кон значителни разлики во адсорпционите својства. Поради тоа зеолитите се добри адсорбенти кои се видливи во индустрискиот процес, ценовно ефективни и се во склад со животната средина, за разлика од активниот јаглен, гелот и другите адсорбенти. Зеолитите може да бидат природни и синтетички. Природните и синтетичките зеолити се разликуваат едни од други по многу карактеристики:

- Природните зеолити се добиваат со вршење на ископи, а синтетичките се добиваат преку хемиски процеси врз база на хемикалии со јаглородна основа.

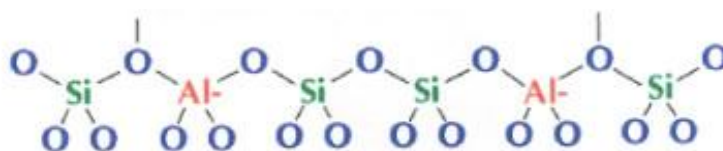
- Природните зеолити имаат поголем сооднос на силициум и алуминиум за разлика од синтетичките зеолити.

- Природните зеолити се отпорни на кисели средини, каде што синтетичките зеолити се кршат и ги губат своите својства.

Најчесто комерцијално достапен природен зеолит е клиноптилолитот кој по хемиски состав е хидратен натриум калциум алумосиликат. Тој има уникатна кристална структура, согласно на големината на честичите, и може хемиски да претрпи промени, освен под екстремно базни и кисели услови.

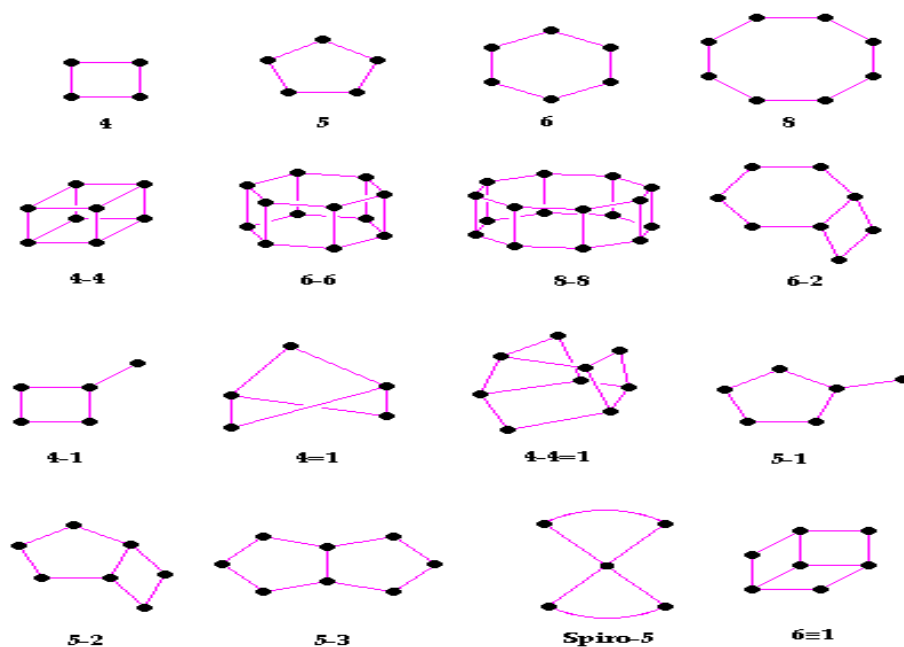
2.6.1. Структура на зеолити

Зеолитите се кристални алумосиликати со тридимензионална структурна решетка формирана од тетраедри на $(\text{AlO}_4)_2$ и $(\text{SiO}_4)_4$ (E.M. Flanigen, 1980). Во зеолитите $(\text{AlO}_4)_2$ и $(\text{SiO}_4)_4$ тетраедрите се поврзани во скелетна структура на таков начин што полнежот на секој кислороден атом е поделен помеѓу два соседни силициумови атоми или меѓу силициумов и алуминиумов атом (Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, 2007). Содржината на тетраедарскиот алуминиум во силициум кислородниот скелет може да биде помала или еднаква на содржината на силициумот, но не и поголема од него. Покрај тоа, се исклучува можноста два алуминиумови тетраедри да се соседни (W. Lonwenstein 1954). Во центарот на тетраедарот се сместени атомите на силициум и алуминиум, додека пак на неговите врвови има атоми на кислород (слика 2).



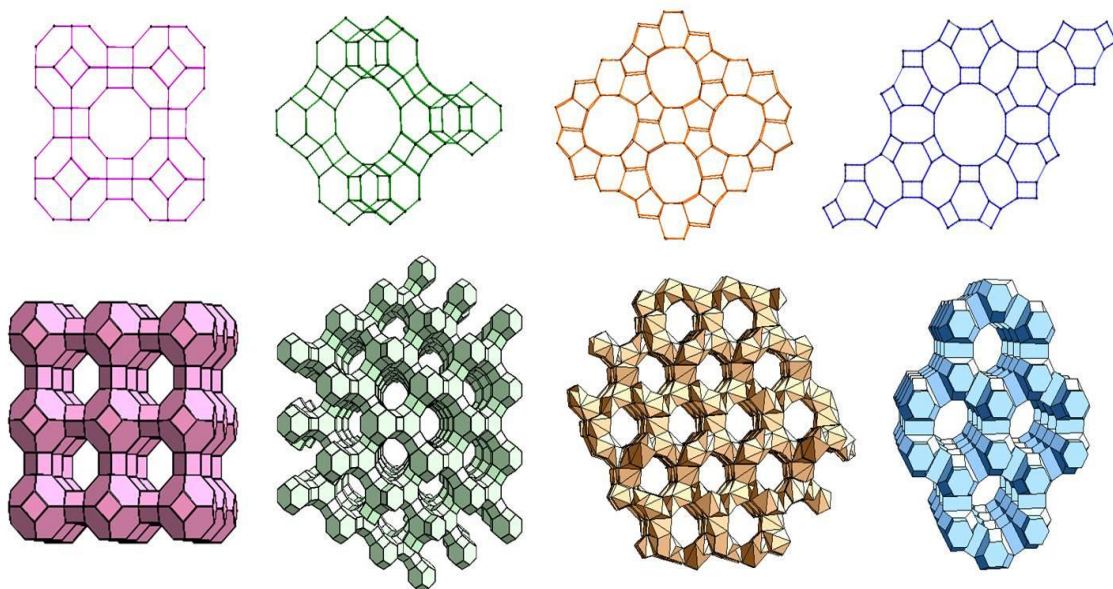
Слика 2. Распоред на $(\text{AlO}_4)_2$ и $(\text{SiO}_4)_4$ тетраедри
Figure 2. Arrangement of $(\text{AlO}_4)_2$ and $(\text{SiO}_4)_4$ tetrahedrons

Зеолитите во нивната структура имаат големи шуплини во кои може да навлезат и да се атсорбираат катјони, како што се: калиум, натриум, бариум или калциум, па и големи молекули на органски соединенија, катјонски групи на амонијакот, карбонатни и нитратни јони (Tanaka H., Yamasaki N., Muratani M., Hino R. 2003). Во некои типови на зеолити шуплините се поврзани и формираат широки и долги канали со различни големини. Овие канали дозволуваат лесно движење на јони и молекули во и надвор од зеолитната структура (J.A. Martens, P.A. Jacobs, 1987). Исто така, зеолитите се карактеризираат со способноста да ги атсорбираат или десорбираат молекулите на водата без оштетување на нивната кристална структура (I. Diaz, E. Kokkoli, O. Terasaki, M. Tsapatsis 2004).



Слика 3. Секундарна структура на зеолити
Figure 3. Secondary structure of zeolites

Поврзувајќи се меѓусебно тетраедрите од секундарната структура (слика 3) ја образуваат терциерната структура (слика 4). Покрај силициум и алуминиум, градатели може да бидат и елементите: P, Ge, Ga, B, Zn, Mn, Co, Fe, Ti, Cu и др. Атомите на алкалните или земноалкалните метали се сменети во внатрешниот простор во тетраедарот (H.G. Karge, 1991). Микропорите во кристалната структура на зеолитот се исполнети со молекули на вода во точно определен однос (E.L. Uzunova, H. Mikosch 2013). Зеолитната вода може да се отстрани со загревање на зеолитите на температура од неколку стотици Целзиусови степени (T. Armbruster, 2001).



Слика 4. Поврзување на терцијарните содалитни единици
Figure 4. Connecting of the tertiary sadolite units

Тетраедрите од AlO_4 и SiO_4 меѓусебно се поврзуваат на различни начини градејќи геометриски фигури (прстени). Прстените се поврзуваат меѓусебно во геометриски тела - содалитски единици или канали. Бидејќи просторот помеѓу тетраедрите е во вид на канали односно кафези со различни димензии велиме дека кристалната структура на зеолитот е микропореста (A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia 2004). Зеолитите се разликуваат по геометриските канали. Влезот во каналот на зеолитот е отвор (пора) формиран од 6, 8, 10 или 12 прстени. Порите се со дијаметар од 0.3 до 1.2 nm. Конвенционално каналите се дефинираат според големината на прстените од решетката, каде што на пример изразот осумчлен прстен се однесува на јамка (канал) кој е изграден од осум кислородни атоми (C.D. Chudasama, J. Sebastian, R.V. Jasra 2005). Овие прстени не се секогаш перфектно симетрични што се должи на голем број на фактори, меѓу кои изместувањето настаното од поврзувањето на единиците кои ја сочинуваат целокупната структура или од координирањето на некои од кислородните атоми во прстените со катјоните поради што порите кај многу од зеолитите не се цилиндрични (L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi, 2008).

2.6.2. Својства на зеолити

Природните зеолити може да имаат повеќе различни својства поради нивната структура (табела 2). Зеолитите со поголема содржина на силициум содржат повеќе молекули на вода кои ги испуштаат при загревање на температура од околу 150°C, додека зеолитите со помала содржина на силициум имаат помал број на молекули на вода и ги испуштаат на повисоки температури од околу 500°C. Отпуштањето и примањето на водата се врши постепено, така што може да се следат промените во физичките и оптичките својства кои се предизвикани од промената на содржината на водата. Оваа структурна карактеристика овозможува измена на катјоните. Како резултат на тоа, Ca и Na се заменуваат со K, Mg и Fe.

Зеолитите по боја се обично безбојни или бели. Понекогаш може да бидат црвени, розови, зелени, кафеави и др. Тврдината е помеѓу 3.5 и 5, а густината е од 2.0 до 2.5 g/cm³. Отворената порозна микроструктура на зеолитите ги условува и нивните исклучиво корисни својства: адсорпциони, изменување на јони, каталитички, молекуларни сита и др. Иако во природата се пронајдени околу 50 зеолитни минерали, само 6 од нив ги има во значајна количина во седиментните наслаги, а тоа се шабазит, клиноптилолит, морденит, ерионит, холандит и филипсит. Во табела 2 се прикажани главните хемиски и структурни карактеристики на наведените природни зеолити.

Табела 2. Хемиски и структурни карактеристики на некои природни зеолити
Table 2. Chemical and structural characteristics of some natural zeolites

Зеолит	Структурни карактеристики		Хемиски карактеристики	
	Големина на каналите nm	Слободен волумен	Типичен состав за зеолитот	Селективности
Шабазит	0,37 - 0,42	0,47	Ca ₂ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₈].13H ₂ O	Cs>K>Rb>Na>Li>Sr>Ca>Mg
Клиноптилолит	0,44 - 0,72	0,34	Na ₆ [(AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₃₀].24H ₂ O	Cs>Rb>K>Na>LiBa>Sr>Ca>Mg
Морденит	0,67 - 0,70	0,28	Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀].24H ₂ O	Cs>Rb>K>Na>Li>Ba>Sr>Ca>Mg
Ерионит	0,36 - 0,52	0,35	(Ca,Mg,K,Na ₂) _{4,5} [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₂₇]. 27H ₂ O	Rb>Cs>K>Na>LiBa>Sr>Ca>Mg
Холандит	0,40 - 0,72	0,39	Ca ₄ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₂₈].24H ₂ O	K>Rb>Na>Li>Sr>Ba>Ca
Филипсит	0,42 - 0,44	0,31	(K,Na) ₁₀ [(AlO ₂) ₁₀ (SiO ₂) ₂₂].20H ₂ O	Cs>K>Rb>Na>LiBa>Sr>Ca

2.6.2.1. Јонско изменувачки својства на зеолити

Зеолитите имаат широка примена како средство за измена на јони. Тие ги заменуваат јоните од својата структура со претходно растворените. Измената на јони се користи за отстранување на токсични супстанции, вклучувајќи тешки метали (С. Collela, 1996). Зеолитите покажуваат поголема способност за селективна јонска измена, подобра отпорност на температури и јонска радијација. Овие својства на зеолитите биле откриени пред 100 год. Кај зеолитите до измена доаѓа поради активните хидратизирани катјони во каналите кои градат крут анјонски скелет. За разлика од структурните атоми на Al и Si кои меѓусебе се поврзани со хемиски (ковалентни) врски преку заеднички атоми на O₂, катјоните со алумосиликатна структура се поврзани со слаби електростатски врски, што условува нивна подвижност и можност за измена со катјоните од растворот (V.J. Inglezakis 2005).

Количината на изменетите катјони во зеолитот (зависи од хемискиот и структурен состав на зеолити) се нарекува катјон-изменувачка јакост и обично се мери во meq/g. Замената е стехиометриска и може да го зафати целиот активен изменувачки простор, доколку не дојде до делумно или целосно исклучување поради непристапноста на одредени изменувачки места (K.P. Kitsopoulos 1999). Во структурата на зеолитот постојат различни катјонски места, кои меѓусебно се разликуваат по позицијата во внатрешноста на решетката, поради тоа и по енергијата на поврзување. Ова може да влијае и на степенот и на кинетиката на катјонската измена. Непотполните реакции на измена може да бидат поради димензиите на катјоните во растворите и поради обемот кој е несоодветен со димензиите на каналите. Преносот на јоните од една во друга фаза (раствор - зеолит) е условен со одржување на електронеутралноста и регулиран од концентрацијата на јоните во двете фази и селективноста. Секој зеолит има единствена структура, што доведува до невообичаени типови на катјонска селективност. Селективноста е дефинирана како мерка на склоност која изменувачите ја покажуваат за еден јон во однос на друг. Овој параметар е функција на електронските меѓуреакции на катјоните со негативен набој во изменувачките места на структурата на зеолитот и меѓуреакциите на катјоните со молекулите на вода во растворите. Во случај на зеолитот со

поголеми Si/Al размери, предност имаат слабо хидратизирани катјони, како што се: Cs^+ , Rb^+ и K^+ . Наспроти ова, зеолитите со помали Si/Al размери имаат склоност за поподвижни катјони, (Li^+ и Na^+). Во овој случај селективноста е контролирана повеќе од меѓуреакцијата катјон-структура/скелет отколку од меѓуреакциите катјон-вода. Во случај на двовалентниот катјон, зеолитот без оглед на неговиот состав одбира катјони со големи размери, како на пример Ba^{2+} . Докажано е дека изоструктурни зеолити со различни Si/Al размери и поради различната густина на набојот во структурата покажуваат различни јонски изменувачки својства (Yang, 2003). Табелата 2 ја покажува селективноста на шабазитот, клиноптилолитот, морденитот, ерионитот, хојландитот и филипситот според алкалните и земноалкалните катјони. Иако постојат некои неправилности, очигледно е дека прикажаните природни зеолити имаат склоност кон катјоните со поголеми димензии, додека малите катјони кон течната фаза. Тоа е типично однесување на природните зеолити со мали јачини на ајонските полиња. Измената на јони со клиноптилолити се користи за да се отстранат повеќе катјони одеднаш, како што се олово, кадмиум и никел од водени раствори, по следниот распоред на селективност: $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

2.6.2.2. Атсорпциони својства на зеолити

Микропорестите атсорбенти се карактеризираат со дијаметар на порите помал од 1.5 nm. За микропорести атсорбенти претпоставката за атсорпциона површина ја губи физичката смисла, бидејќи атсорпцијата во нив се одвива со полнење на целиот волумен на шуплините. Во зеолитите атсорпционото поле се распространува низ целиот слободен внатрешен волумен. Димензиите на микропорите изнесуваат колку што се и молекулските дијаметри, како резултат на што потенцијалните полиња на спротивните страни се препокриваат. За разлика од други микропорести структури, онаа на зеолитите е дефинирана со нивната кристална структура, што од своја страна пак ја определува една од најсовршените особини на зеолитите како атсорбенти, а тоа е постојаноста на димензиите на порите (Такааки WAJIMA 2013). Во зависност од алумосиликатната структура на катјонот во неа, а исто така и од видот на катјонот, се определени

атсорпционите својства на зеолитите. Досега на никој не му успеало да добие универзална равенка која би ја опишала атсорпција та на зеолитите во какви било услови, иако има повеќе равенки кои се употребуваат во многу широк интервал (Erdem, E., Karapinar, N., and Donat, R. 2004).

2.6.3. Примена на зеолити

Побарувачката за природен зеолит, како и нивната примена во последните 10 години многу брзо се шири. Се предвидува зголемување на производството за 10% на годишно ниво. Поголемиот дел од производството се користи во хигиена на животните, а остатокот се дели помеѓу употребата на зеолитите во исхрана на животните, во градежните материјали, зеолити како ѓубрива, како атсорбенти на мириси и зеолити како мембрани и филтри за пречистување на градските и индустриските отпадни води, како и за отстранување на радионуклеиди од водите на нуклеарните постројки (Babel S., Kurniawan T.A.2003).

Главните употреби на природниот зеолит се: како атсорбент, како агенс за сушење, дезодоранс, атсорбент за сепарација на воздухот, за пречистување на вода со јонска измена, посебно за отстранување на амониумови јони и јони на тешки метали, како и за омекнување на вода (Zamzov M. J, Murphy J. E. 1992).

Поради нивната многубројна примена тие се предмет на истражување на многу научници и институции. Во 1990 година било истражувано отстранувањето на тешките метали од отпадните води со помош на клинотилолит. Во 1992 година била истражувана употребата на карбонизирани зеолити за отстранување на оловото од отпадни води (Dumsile W. Nyembe, 2011).

Во 2015 година, од страна на Анџелка Б. Џукич при Универзитетот во Белград, е проучувана и потврдена атсорпцијата на јони од тешки метали од водени раствори на локално достапен композит од монтморилонит/каолинит глина – титаниум (IV) оксид. Со овој труд се испитувала применливоста на методите на механохемиска активација за подобрување на атсорпционите својства.

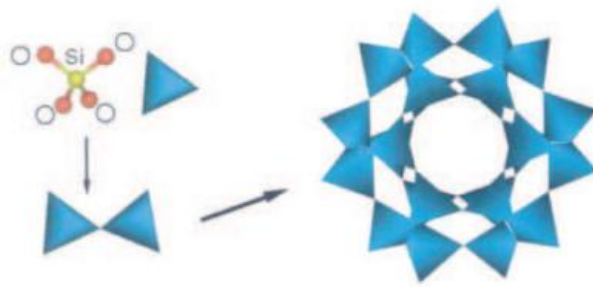
Во 2008 година неколку научници, R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara и P.E. Diaz-Flores, ја истражувале атсорпцијата на хром(VI) од воден раствор

на сурфактантски модифициран зеолит (R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, 2008). Bhagyashree S., Sunite J. Raut, во 2012 вршеле истражувања за отстранување на никел (II) и хром (VI) со природен зеолит сколецит (SNZ).

2.6.4. Клиноптилолит

Клиноптилолитот е изотип на холандитот во атласот на структурите на зеолити, кој е означен како LZ - 219. Холандитот во својата структура има осумчлени и десетчлени прстени (слика 5).

Хемиската формула на холандитот е $(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (од атласот за структурата), додека на клиноптилолитот е $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Дијаметарот на шуппините кај осумчлените прстени е 3.3 и 7.6 Å (ангстреми), а кај десетчлениот прстен е 3.0 и 7.6 Å. Клиноптилолитот е еден од најчестите и најзастапени форми на зеолитот кои се наоѓаат на Земјата. Тој има висока стабилност кон дехидратацијата и е термално стабилен на 700°C на воздух и се истакнува над другите зеолити кои ја имаат сличната хемиска структура. Атомската структура на клиноптилолитот е заснована на тридимензионална решетка составена од тетраедри на силициум и алуминиум (S. Wang, Y. Peng 2010). Односот помеѓу Si/Al се менува помеѓу 4 и 5.5 кај нискосилициумските членови и се заситуваат со калциум, каде што високосилициумските клиноптилити се заситуваат со калиум, натриум и магнезиум. Сите кислородни атоми во тетраедронот се во непосредна врска со силициумските или алуминиумски јони (O. Oter, H. Aksay, 2007). Ова му дава на клиноптилолитот негативна наелектризираност и високи својства за јонска измена, со што ги апсорбира сите слободни позитивно наелектризираните јони.



Слика 5. Кристална структура на клиноптилолит
Figure 5. Crystal structure of clinoptilolite

Наоѓалиштата на клиноптилолит предизвикуваат големи комерцијални интереси, бидејќи се прилично чисти и може да се ископуваат со едноставни техники. Карпите богати со клиноптилолит содржаат 60-90% чист клиноптилолит, покрај фелдспати, глина и кварц како главни минерални нечистотии. Главните наоѓалишта на клиноптилолит ги има низ целиот свет посебно низ Источна Европа, на пример: Бугарија, Грција, Унгарија, Италија, Романија, Словачка, Словенија, Хрватска, Турција и Србија, а ги има и во Русија, Кина, Јапонија, Австралија и во многу држави на американскиот континент. Во Хрватска наоѓалиштата на клиноптилолит се во порозните карпи во Долно Јесење, а неговото присуство е 50-60%.

Пред околу 25 год., на светско ниво, годишно се произвеле 300.000 t природен зеолит. Во 1997 год. биле произведени 3.600.000 t и тоа, главно, клиноптилолит и шабазит, од кои две третини во Кина.

Оттука може да се согледа големата потрошувачка на клиноптилолит, поради што е и често предмет на истражување со цел да се дознае повеќе за применливоста на неговите својства.

Имајќи ги предвид карактеристиките на природниот зеолит, многу други истражувања ја потврдуваат можноста за негова примена во отстранување на тешки метали од вода и водени раствори при различни експериментални услови, како температура, pH, концентрација на јони во водени раствори и брзина на мешање (Çulfaz and Yağiz, 2004, Dumsile W. Nyembe, 2011, Tomasz Bajda, Zenon Kłapyta, 2013, Inglezakis et al., 2003, M.J. Zamzow, 1990, E. Erdem, 2004, Cincotti, 2006 и A. Зенделска, 2015).

3. ЦЕЛ НА ИСТРАЖУВАЊЕТО

Развојот на евтини и ефикасни материјали и методи за прочистување на загадени води со тешки метали е предмет на голем број истражувања во светот. Денеска на атсорпцијата, како метода за причистување на загадени води со тешки метали, ѝ се посветува големо внимание бидејќи претставува едноставна, ефикасна, економична метода и дава можност за примена на голем број природни и синтетички атсорбенти. Меѓу големиот број на природни атсорбенти кои наоѓаат примена за пречистување на водени системи загадени со тешки метали, зеолитот привлекува големо внимание поради големата активна површина, хемиска и механичка стабилност, ниската цена и достапноста.

Целта на оваа докторска дисертација е од научен и апликативен аспект да ги продлабочи знаењата од областа на отстранување на токсични компоненти од водени средини со примена на природен зеолит, што претставува актуелен проблем во современото еколошко инженерство. Во рамките на трудот се извршени истражувања за отстранување на јони на никел, кобалт и хром од водени раствори со примена на природен зеолит. За таа цел најнапред се извршени неопходните мерења за карактеризација на природниот зеолит. Имајќи предвид дека отстранувањето на тешките метали зависи од поголем број работни услови, целта на дисертацијата е да се истражи влијанието на некои од нив, како што се: концентрацијата на тешки метали во водениот раствор, масата на природниот зеолит, рН вредноста на растворот и времето на реакцијата.

Со цел да се одреди максималниот капацитет на испитуваниот атсорбент, испитувана е хемиската рамнотежа, а потоа добиените експериментални резултати се моделирани според неколку модели.

4. МЕТОДИ НА НАУЧНОИСТРАЖУВАЧКАТА РАБОТА

4.1. Инструментални методи и техники

Со цел да се определат карактеристичните точки на евентуални физички и/или хемиски промени кои настануваат во испитуваниот материјал во температурниот интервал во кој е испитуван, извршена е термогравиметриска и диференцијално-термичка (TGA/DTA) анализа. За испитување е користен апаратот од типот Perkin Elmer PYRIS Diamond Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer. Проба во количество од 20 mg е загревана од собна температура до 900 °C, со брзина на загревање од 10 °C·min⁻¹ во атмосфера на азот.

Со примена на рентгенска дифракциона метода (XRD) е извршена карактеризација на природниот зеолит со цел да се утврди кристално-аморфната структура којашто потекнува од присутните метални оксиди и тоа во прв ред од SiO₂. За таа цел е користена апаратура од типот X-Ray Diffractometer 6100 од Shimadzu. Дифракционите податоци се детектирани со константна брзина за време од 60 секунди во аголно подрачје 2θ (θ = 0-80°). Испитувањата се вршени на собна температура.

Рентгенска флуоресцентна анализа (XRF) беше примената за квантитативна анализа на присутните оксиди на присутните елементи. Оваа инструментална анализа е изведена на уред XRF ARL 9900 XP со жарење на примероците на 950 °C во времетраење од 1 час.

Со цел да се изврши соодветна карактеризација во насока на структурна анализа е применета FTIR техниката. FTIR анализата е направена на уред Perkin Elmer Spectrum 100 со техниката на KBr таблета.

За анализа на морфолошките карактеристики на површината на работниот материјал, применета е SEM анализа (скенирачка електронска микроскопија) на уред Tescan SEM со електронско напалување на тенок слој на злато при напон од 20 kV.

За определување на специфичната површина на материјалот е користен методот по BET (Brunauer-Emmett-Teller), на уред од типот Micrometrics TriStar II 3020 со адсорпција на азот.

4.2. Атсорпција на испитуваните тешки метали од водени раствори

Процесот на сеперација по пат на атсорпција на тешки метали од водени раствори е изведуван со цел да се дефинира максималниот атсорпционен капацитет на користениот природен зеолит во однос на Ni(II), Co(II) и Cr(VI) јони од водени раствори со различни почетни концентрации кои се во дијапазон над максимално дозволените концентрации (МДК). Притоа процесот на атсорпција е изведуван во шаржни услови и главен акцент е ставен на дефинирање на: рамнотежата, кинетиката и динамиката на процесот на атсорпција на испитуваните тешки метали Ni(II), Co(II) и Cr(VI), со помош на природен зеолит (клиноптилолит). За време на изведување на процесот на отстранување на тешките метали Ni(II), Co(II) и Cr(VI) од моделни водени раствори е следено влијанието на следните работни параметри врз вкупниот коефициент на отстранување во анализираниот примерок:

- Почетна концентрација на водени раствори од Ni(II), Co(II) и Cr(VI) јони, во опсег од 350 - 650 $\mu\text{g/l}$;
- Време на атсорпција до 300 min;
- Количество на атсорбентот од 0.2 до 2 g;
- Почетната pH вредност на студираниите водени раствори од 4 до 8.

За реализација на поставената цел во овој труд сите експерименти се изведувани во лабораториски стаклен реактор (слика 6) со работен волумен од 2 dm³, при константен режим на мешање од 400 rpm, на собна температура 22°C, при што се следени рамнотежата и кинетиката на студираниот процес. За подготвување на испитуваните работни водени раствори се користени следните соединенија Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂ и K₂Cr₂O₇. Овие типови на соли се одбрани затоа што истите претставуваат референтни стандарди за AAS. Вредностите на работните почетни концентрации на атсорбатите се избрани во дадениот работен интервал врз база на законски пропишаните МДК вредности за питки и оптоварени отпадни води со тешки метали и тоа со неколкукратно зголемување над дозволените граници. Со тоа се покрива подрачјето на можните загадувачи на водените ресурси, кои би потекнувале од геогено или антропогено потекло.



Слика 6. Шематски приказ на шаржен реактор
Figure 6. Schematic picture of batch reactor

4.3. Квантитативна анализа на крајните примероци

За квантитавно следење на динамиката на студираниите системи во однос на присуството на тешки метали во моделните раствори е користена атомско-атсорпционо-спектрофотометриска (AAS) метода со примена на AAS тип Solaar 2, од фирмата Thermo Elemental, при услови прикажани во табела 3 и UV/Vis спектрофотометриска анализа на инструмент тип Pharo 300. Треба да се нагласи дека посебно Cr (VI) јоните покрај со AAS се определувани и со примена на 1.5 – дифенилкарбазит спектрофотометриска метода стандардизирана само за Cr (VI) јон.

Табела 3. Работни услови на AAS - модел Solaar 2

Table 3. Working conditions of AAS model Solaar 2

Параметар/елемент	Ni	Co	Cr
Бранова должина/nm	232,0	240,7	357,9
Спектрален роцеп/nm	0,2	0,2	0,5
Струја на ламбата/mA	15	10	12
Гасна смеша	Ацетилен/ воздух	Ацетилен/ воздух	Ацетилен/ воздух

4.4. Атсорпциони изотерми

Со воспоставување на контакт помеѓу течен атсорбат и цврст атсорбент (течно-цврст систем) доаѓа до трансфер на честици, односно јони, атоми или молекули на границата помеѓу фазите. Еден дел од честичките од атсорбатот веднаш се атсорбира на површината на атсорбентот, додека другиот дел се враќа во течна фаза, односно се десорбира (V. P. Evangelou, 1998).

Процесот на атсорпција и десорпција се одвива сè до моментот на изедначување на брзините на атсорпција и десорпција, односно додека не се воспостави состојба на атсорпциона рамнотежа (Gupta V., Carrott K., 2009). Распределбата на атсорбатот на површината на атсорбентот во состојба на рамнотежа може да се објасни со атсорпциони изотерми, врз основа на кои може да се добијат информации за атсорбатот, атсорбентот и механизмот на атсорпција (Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. 2010).

Најчесто користени изотерми за опишување на атсорпција на течност-цврсти системи се:

- Ленгмирова (Langmuir) атсорпциона изотерма;
- Фројндлихова (Freundlich) атсорпциона изотерма;
- Ленгмир-Фројндлихова атсорпциона изотерма;
- Ридлич-Петерсонова (Redlich-Peterson) атсорпциона изотерма.

4.4.1. Ленгмирова атсорпциона изотерма

Ленгмировата (Langmuir) атсорпциона изотерма ја опишува зависноста на степенот на покриеност на површината на атсорбентот со молекули во гасна фаза, односно атсорбат при константна температура. Се заснова на претпоставка дека на површината на атсорбентот постојат места кои можат да атсорбират честички од атсорбат до момент на формирање на монослој. Во овој случај способноста на молекулите да се атсорбираат на дадено атсорпционо место е независна од запоседнатоста на соседните места (нема заемно дејство помеѓу атсорбираните молекули). Ленгмировиот (Langmuir) изотермиски модел, исто така, поаѓа од претпоставка дека површината на атсорбентот е хомогена, односно дека енергијата на атсорпција на сите атсорпциони места е иста, што резултира со рамномерна

атсорпција (Pérez N. 2007), (Febrianto et al., 2009; Sarkar and Acharya, 2006) Линеарниот облик на Ленгмировата (Langmuir) атсорпциона изотерма за течно-цврст систем е дефиниран со следниов израз.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} + C_e$$

C_e - (mg/dm^3) - рамнотежна концентрација на атсорбатот во раствор по атсорпција;

q_e - (mg/g) – рамнотежна количина на атсорбат атсорбиран по единица маса на атсорбенс;

K_L - (dm^3/g) – Ленгмирова (Langmuir) рамнотежна константа;

α_L - (dm^3/mg) – Ленгмирова (Langmuir) константа која се однесува на енергијата на атсорпција.

Односот на константата K_L / α_L е максимален атсорпционен капацитет или количина атсорбат по единица маса на атсорбент потребна да се формира монослој на површината на атсорбентот q_m (mg/g). Обликот на изотермите се дефинира со сепарационен фактор и рамнотежен параметар, R_L , кој се дефинира со равенката:

$$R_L = \frac{1}{1 + C_L \cdot C_0}$$

каде што C_0 е почетна концентрација на растворот (mg/dm^3).

Типовите на атсорпциони изотерми се дефинирани според вредностите на R_L . Вредноста на $R_L > 1$ покажува на нефаворизиран тип на изотерма, $R_L = 1$ на линеарен тип, $0 < R_L < 1$ на фаворизиран и $R_L = 0$ на иреверзибилен тип на атсорпциона изотерма.

4.4.2. Фројндлихова атсорпциона изотерма

Фројндлихова (Freundlich) атсорпциона изотерма се користи за опишување на хетерогени системи и за реверзибилна атсорпција. Се заснова на претпоставката дека површината на атсорбентот е хетерогена со атсорпциони места на различна атсорпциона енергија.

Фројндлиховата (Freundlich) атсорпциона изотерма најчесто се користи за опишување на атсорпција од водени раствори. Линеарниот облик на Фројндлиховата (Freundlich) изотерма се дефинира со следниот израз.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

каде што се:

q_e (mg/g) – рамнотежна количина на адсорбат адсорбирана по единица маса на адсорбент;

$K_F[(\text{mg/g})(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}]$ и n (g/dm^3) се константи на Фројндлихови (Freundlich) адсорпциони изотерми поврзани со адсорпционен капацитет и јачина, односно со степен на фаворизираност на процесот на адсорпција (Gunay et al., 2007).

Фаворизираноста на адсорпција може да се одреди врз основа на вредноста на Фројндлиховата (Freundlich) константа n ; Во случај кога $n < 1$ адсорпцијата е слаба, кога $1 < n < 2$ адсорпцијата е средно тешка, $2 < n < 10$ може да се изведе, и иреверзибилна за $n > 10$.

4.4.3. Ридлич-Петерсонова изотерма

Ридлич-Петерсонова (Redlich-Peterson) изотерма е трипараметарски модел и се применува за подобрување на резултатите добиени со фитирање на Ленгмир и Фројндлихова адсорпциони изотерми.

$$q_e = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g}$$

каде што:

A , B и g - Ридлич-Петерсонови (Redlich-Peterson) параметри.

Параметарот g има вредност помеѓу 0 и 1, $0 < g < 1$.

4.5. Кинетика и моделирање на адсорпцијата

4.5.1. Испитување на кинетиката

За проектирање на адсорпциони постројки, покрај адсорпциониот капацитет, односно рамнотежните испитувања, неопходно е и испитување на кинетиката на адсорпциониот процес. Истражувањата во полето на кинетиката се движат во правец на изнаоѓање на најпогоден математички модел за опишување на експериментално добиените кинетички криви за разгледуваниот систем.

Кинетиката на процесот на адсорпција зависи од физичките својства на адсорбентот, кои пак имаат големо влијание врз механизмот на

атсорпција, хемиските својства на системот атсорбент - атсорбат, рамнотежното однесување и работните услови во испитуваниот систем.

Ефективната брзина на атсорпција се определува од еден или повеќе индивидуални степени на преносот на маса, кои може да се класифицираат на следниот начин:

1. Пренос на маса од растворот до граничниот слој кој ја опкружува честичката на порозниот атсорбент;
2. Пренос на маса низ граничниот слој-дифузија низ филм;
3. Атсорпција врз надворешната површина на честичките на порозниот атсорбент;
4. Пренос на маса во внатрешноста на порозните честички на атсорбент, кој може да се одвива по пат на дифузија во пори во течната фаза (pore diffusion) или дифузија во атсорбирана состојба позната како површинска дифузија (surface diffusion), дифузија во цврсто (homogeneous solid phase diffusion). Последните два механизми може да се одвиваат паралелно.

Преносот на маса од растворот до граничниот слој кој ја опкружува честичката на порозниот атсорбент (првиот) и атсорпцијата врз надворешната површина на честичките на порозниот атсорбент (третиот степен) се многу брзи, така што не може да ја лимитираат брзината на реакцијата. Вториот механизам, т.е. отпорот на пренос низ филмот делува сериски со отпорот или отпорите на пренос на маса во степенот 4.

Отпорот низ надворешниот филм зависи од својствата на атсорбентот, големината на честичките на атсорбентот, како и од брзината на флуидот. Од друга страна пак, внатрешните отпори се функција од порозната структура на атсорбентот, големината на честичката и енергетската хетерогеност на површината на атсорбентот.

Кинетичките модели можат да се базираат на еден, два или три отпори на пренос на маса кои ја контролираат вкупната брзина на атсорпција. Овие модели често пати во литературата се нарекуваат еденстепенски, двостепенски или тристепенски модели, соодветно. Наједноставни модели се моделите кои вклучуваат еден брзинско-лимитирачки отпор на пренос на маса, а тоа се моделот на дифузија во филм, каде што ограничувачки степен е отпорот на пренос на маса низ филмот кој ја опкружува честичката на атсорбентот, моделот на дифузија во

цврсто со молекуларна дифузија во адсорбирана фаза како ограничувачки степен и дифузија во пори со молекуларна дифузија во порите во течна фаза.

Едностепените модели се проширени во двостепени модели, односно модели со два отпори на пренос на маса кои ја контролираат вкупната брзина на адсорпција. Овие модели претставуваат комбинација на надворешниот отпор на пренос на маса, т.е. отпорот на пренос на маса низ филмот со некој од внатрешните отпори на пренос на маса. На овој начин се дефинираат моделите на филм-дифузија во цврсто и филм-дифузија во пори.

Тристепенските модели вклучуваат три отпори на пренос на маса кои ја одредуваат вкупната брзина на адсорпција. Во литературата се сретнуваат, главно, два типа на тристепенски модели. Првиот од нив вклучува отпор на пренос на маса низ филмот, површинска дифузија и дифузија во пори, додека вториот се базира на претпоставката за детално познавање на структурата на порозниот адсорбент и вклучува дифузија во пори и површинска дифузија во макропорите следена со повеќе насочна интеракција во микропорите. Тристепенските модели се математички комплицирани, бараат детално познавање на структурата на адсорбентот и долго компјутерско работење и време. Овие модели извонредно ги фитуваат експерименталните кинетички криви.

Големиот број на математички модели кои се среќаваат во литературата се разликуваат меѓусебе по изборот на изотермата, изборот на отпорот на пренос на маса, како и изборот на почетните и граничните услови.

Аналитички решенија може да се добијат само во случај кога изотермата е линеарна или реверзибилна, како и кога доминантен отпор е земен само еден отпор на пренос на маса, односно кога се усвојува едноставен модел.

4.5.2. Моделирање на кинетиката

За анализа на експерименталните кинетички податоци се користат неколку модели за да се утврди која моделна равенка го опишува кинетичкиот процес. Кинетички модели преку кои се претставува процесот на адсорпција за дадените системи се: моделите од 0-ти ред, прв и псевдо-прв ред, како и втор и псевдо-втор ред, модел на Морис (Morris) и Вебер (Webber) за меѓучестична дифузија во системот и моделот за кинетика на Елович (Elovich). За решавање на параметрите од претпоставените модели се користи софтверот Curve fitting toolbox, алатка во софтверот Matlab, а потоа фитуваните кинетички криви се цртаат во Microsoft Excel.

Модел за реакција од 0-ти ред:

$$-\frac{dC}{dt} = \text{const.} \quad (5.7)$$

$$-\ln \left| \frac{C}{C_0} \right| = k \quad (5.8)$$

Модел за реакција од I ред:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_t C_t \quad (5.9)$$

со преуредување на равенката се добива:

$$-\frac{dC_t}{C_t} = k_t dt \quad (5.10)$$

Со интегрирање на равенката (со зададени почетни и гранични услови) за:

$$t=0 \quad C_t = C_0$$

$$t=t \quad C_t = C_t$$

се добива:

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 t \quad (5.11)$$

Модел за реакција од II ред:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_2 C_t^2 \quad (5.12)$$

со интегрирање на равенката (со зададени почетни и гранични услови) за:

$$t=0 \quad C_t=C_0$$

$$t=t \quad C_t=C_t$$

се добива:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (5.13)$$

Модел за реакција од псевдо-прв ред на реакција:

$$\frac{dq_t}{dt} = k s_1 (q_1 - q_t) \quad (5.14)$$

со интегрирање на равенката (со зададени почетни и гранични услови) за:

$$t=0 \quad q_t=0$$

$$t=t \quad q_t=q_t$$

се добива:

$$\ln(q_1 - q_t) = \ln(q_1) - k s_1 t \quad (5.15)$$

Модел за реакција од псевдо-втор ред на реакција:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads} (q_c - q_t)^2, \quad t=0; \quad q_c = 0 \quad (5.16)$$

k_{ads} - константа на рамнотежната брзина на реакција од псевдо-втор ред (g/(μ g·min));

q_c - количина на растворен атсорбат која е атсорбирана во рамнотежа (μ g/g);

q_t - количина на атсорбат атсорбиран во време t (μ g/g).

Со интегрирање на равенката се добива:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_{ads} t \quad (5.17)$$

со преуредување на равенката:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.18)$$

каде што:

$$h = k_{ads} \cdot q_e^2 \quad (5.19)$$

h - почетна брзина на адсорпција ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Вредностите на **q_e** и **k_{ads}** се пресметуваат од наклонот и пресекот на правата линија добиена од графикот на **t/q_t** во однос на **t**.

Модел на Морис (Моррис) и Вебер (Webber) за меѓучестична дифузија:

Моделот на меѓучестична дифузија е даден со равенката:

$$q_t = k_i t^{0.5} \quad (5.20)$$

каде што:

k_i - константа на адсорпција која се одредува од графикот **q_t** во однос на **t^{0.5}**.

Модел на Елович (Elovich):

Кинетичкиот модел на Elovich се претставува со равенката:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5.21)$$

каде што:

α - константа ($\mu\text{g/gmin}$) одредена од графикот **q_t** во однос на **ln t**, а

β - константа (g/ μ g) од графикот q_t во однос на $\ln t$.

Со цел да се изврши солидна инженерска обработка на големиот број добиени експериментални резултати, применети се компјутерските софтверски пакети MATLAB/Curve Fitting Toolbox и SuperPro Designer.

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

5.1. Карактеристики на природниот зеолит (клиноптилолит)

Во рамките на овој труд како природна работна сировина е користен природниот зеолит (клиноптилолит) со потекло од Карџали, Р. Бугарија. По соодветната гранулометриска обработка, суровиот материјал е промиен со дејонизирана вода на собна температура и истиот е сушен на константна температура од 105°C за време од 5 ч. По извршеното сушење е направена соодветна ситова (гранулометриска) анализа со користење на сува постапка.

Вака поделениот по соодветни фракции природен зеолит понатаму е користен како адсорпционо средство за сите понатамошни истражувања.

На истиот материјал е извршена соодветна класична хемиска анализа и карактеризација со примена на современи инструментални – аналитички методи и техники.



Слика 7. Природен зеолит
Figure 7. Natural Zeolite

Хемискиот состав на користената сировина, природен зеолит (клиноптилолит), е даден во табела 4.

Табела 4. Хемиски состав на природен зеолит (клиноптилолит)

Table 4. Chemical composition of the natural zeolite (clinoptilolite)

Хемиски состав (%) Chemical composition			
SiO ₂	69.68	CaO	2.01
Al ₂ O ₃	11.40	Na ₂ O	0.62
TiO ₂	0.15	K ₂ O	2.9
Fe ₂ O ₃	0.93	H ₂ O	13.24
MgO	0.87	P ₂ O ₅	0.02
MnO	0.08	Si/Al	4.0-5.2

Врз база на овие резултати се гледа дека се работи за алумо-силикатен материјал со висок силикатен модул над 65% масени, што укажува на фактот дека користениот природен зеолит е високосиликатен неоргански порозен материјал. Од аспект на физичките карактеристики, густината на овој порозен материјал во хидратизирана форма изнесува 2.18 g/cm³, а додека во дехидратизирана форма изнесува 1.8 g/cm³. Ова укажува на фактот дека се работи за порозен материјал со дефиниран волумен на пори од приближно 0.34 cm³ H₂O/cm³ минерал.

Гранулометрискиот состав на испитуваниот природен зеолит добиен со сува ситова анализа е прикажан во табела 5.

Табела 5. Гранулометриски состав на природен зеолит (клиноптилолит)

Table 5. Granulometric analysis of the natural zeolite (clinoptilolite)

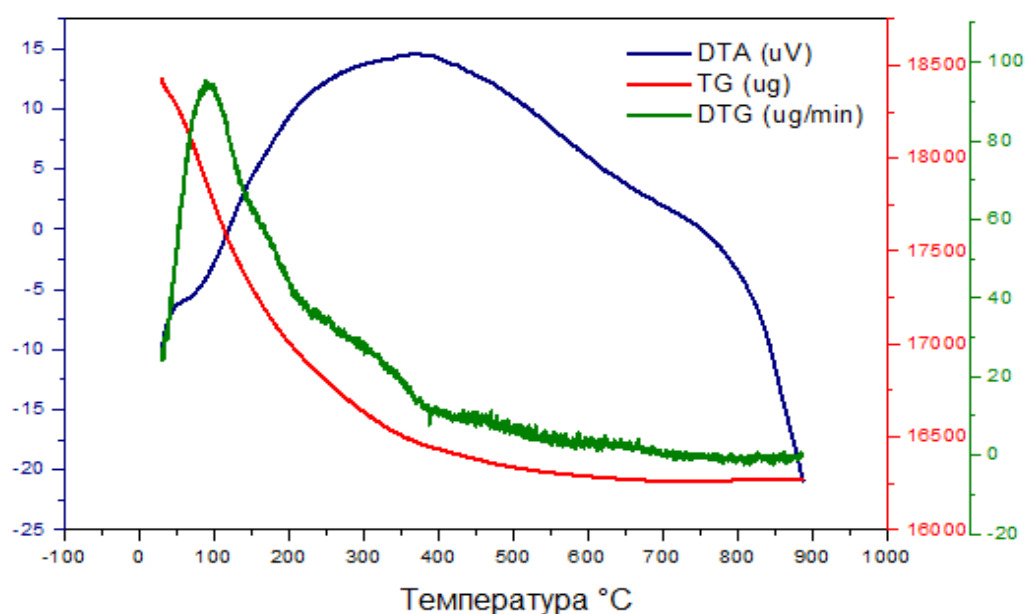
	Гранулација (mm)	Учество (%)
1	<0,5	1,8
2	0,5 – 1,0	8,4
3	1,0 – 1,6	31,0
4	1,6 – 2,0	26,2
5	2,0 – 2,5	30,6
6	>2,5	2,0
	Вкупно	100

Врз база на голем број прелиминарни истражувања е избрана фракција на материјалот со големина од 0.8 до 1mm, како соодветна за

изведување на овој дифузионо-сепарационен процес. Врз база на HDS моделот за пренос на маса е утврдено дека со оваа фракција најдобро е да се работат сите понатамошни истражувања за дефинирање на рамнотежата, кинетиката и динамиката на овој studiran процес.

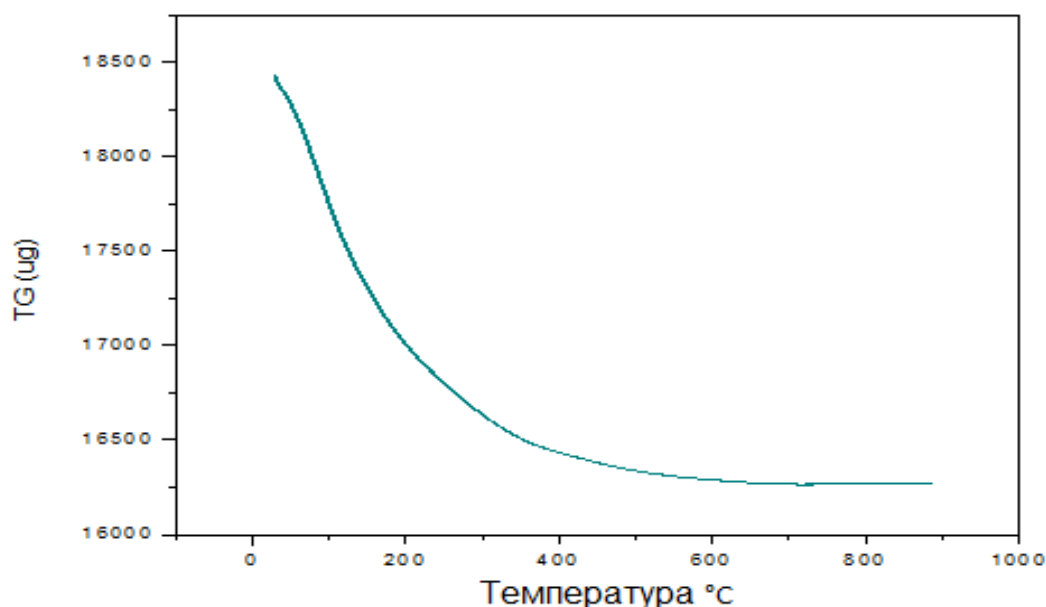
5.1.1. Термичка анализа на работната суровина природен зеолит (клиноптилолит)

Термичката анализа на работната суровина природен зеолит (клиноптилолит) е извршена во инертна струја на азот со брзина на загревање од $10^{\circ}/\text{min}$ на инстурмент тип DTA анализер. На слика 8 е дадена DTA, TG и DTG анализата за природен зеолит (клиноптилолит).



Слика 8. DTA, TG, DTG на природен зеолит (клиноптилолит)
Figure 8. DTA, TG, DTG of the natural zeolite (clinoptilolite)

На слика 9 е дадена само термичката анализа на природен зеолит (клиноптилолит).



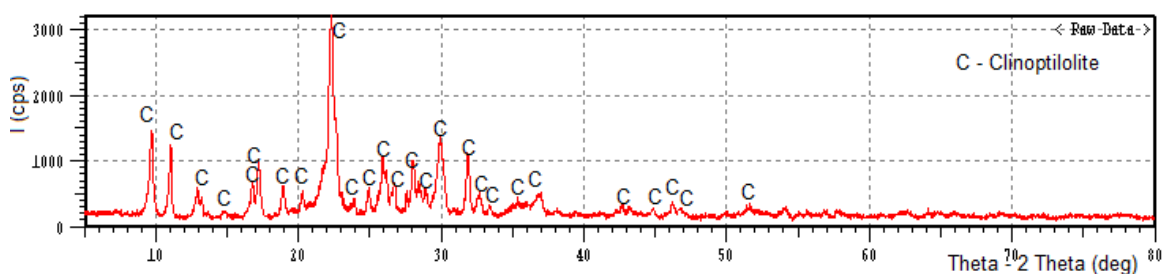
Слика 9. TG на природен зеолит (клиноптилолит)
Figure 9. TG of the natural zeolite (clinoptilolite)

Од извршената термичка анализа е евидентна појавата на ендотермни ефекти карактеристични за природниот зеолит, при што не доаѓа до структурни промени, и овие криви се практично резултат на процесот на термичка дехидратација, при што испитуваниот природен зеолит ја отпушта физички и хемиски врзаната вода. Од DTG кривата на слика 8 се гледа изразен пик на температура од 100°C, што резултира од почетокот на термичката дехидратација. Со цел да се дефинира максималниот степен на термичка дехидратација на испитуваната суровина на слика 9, одделно е прикажана и TG кривата за клиноптилолитот. Од кривата којашто е експоненцијално опаѓачка функција е евидентно дека максималната термичка дехидратација се одвива во температурниот интервал од 450 до 500°C, по што системот влегува во рамнотежа.

Врз база на оваа TG крива е определена загубата на жарење која изнесува од 12,94 до 13,24% mass. Врз база на овие испитувања се дефинирани понатамошните работни услови за квантитативна XRF анализа.

5.1.2. Карактеризација на природен зеолит (клиноптилолит) со рентгенска анализа (XRD)

Добиените резултати од направените анализи на X-Ray Diffractometer 6100 од Shimadzu се споредени со базата на податоци одржувана од страна на International Centre for Diffraction Data за идентификација на примероците. Добиените резултати се покажани на слика 10.



Слика 10. XRD анализа на природен зеолит (клиноптилолит)
Figure 10. XRD analysis of the natural zeolite (clinoptilolite)

Мерењата се изведени во интервал на 2θ аголот од 0 до 80° . Од прикажаниот XRD дифрактограм се гледа дека во подрачјето на 2θ аголот од 20 до 25° се јавува еден интензивен пик на аголот од 22° , кој е карактеристичен за природен зеолит (клиноптилолит). Останатите јасно изразени рефлекси по интензитет укажуваат на кристалната структура, односно на строго дефинирана кристална решетка карактеристична за клиноптилолитот. Всушност, овие рефлекси ја покажуваат тетраедарската структура на зеолитот, која е карактеристична по своите канали и шуплини.

5.1.3. Карактеризација на природен зеолит со XRF анализа

Со цел да се утврди квантивното присуство на одделни оксиди во работната суровина природен зеолит (клиноптилолит), направена е XRF (рентгенско флуоресцента) анализа. Добиените резултати за квантитативниот состав се дадени на табела 6.

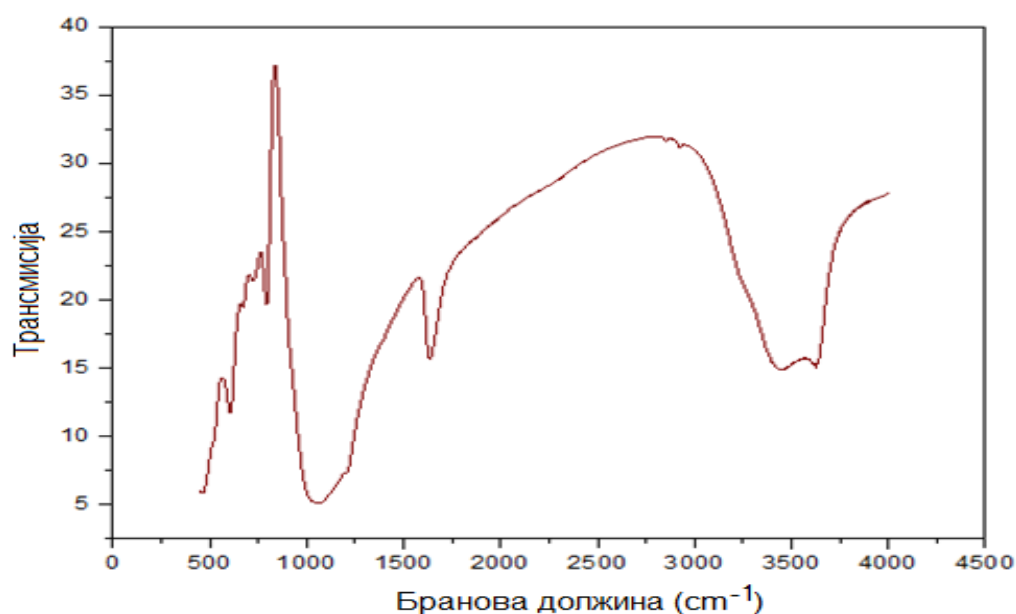
Табела 6. Квантитативен состав на природен зеолит од XRF анализа
 Table 6. Quantitative composition of the working raw material from XRF analysis

Компоненти	Учество (%)
SiO ₂	67.827
Al ₂ O ₃	11.466
CaO	3.024
MgO	0.767
Fe ₂ O ₃	0.727
Na ₂ O	0.474
TiO ₂	0.125
SrO	0.057
Mn ₂ O ₃	0.056
K ₂ O	0.045
ZnO	0.010
LOI	12.94

Анализирајќи ги табеларно прикажаните резултати од извршената XRF анализа, потврдено е дека се работи за високосиликaten природен порозен материјал со најголемо присуство на SiO₂ од 67,83% mass. По добиената анализа се гледа дека односот SiO₂/Al₂O₃ = 6:1, односно се работи за материјал којшто е по структура во најголем процент ~ 95% клиноптилолит. Загубата при жарење (LOI) која изнесува 12,94%, потекнува од присутната хемиски врзана вода во каналите и шуплините на тетраедарската структура што е карактеристично за зеолитите. Анализите се изведувани при жарење на примерокот на 950°C во времетраење од 1 ч. Оваа температура е избрана врз база на добиените резултати од извршената термичка анализа.

5.1.4. Карактеризација на природен зеолит со FTIR

FTIR спектарот за структурна анализа е направен со примена на техниката KBr-таблета во интервал на бранови должини од 500 до 4.000 (cm^{-1}). FTIR спектарот на природниот зеолит клиноптилолит е даден на слика 11.



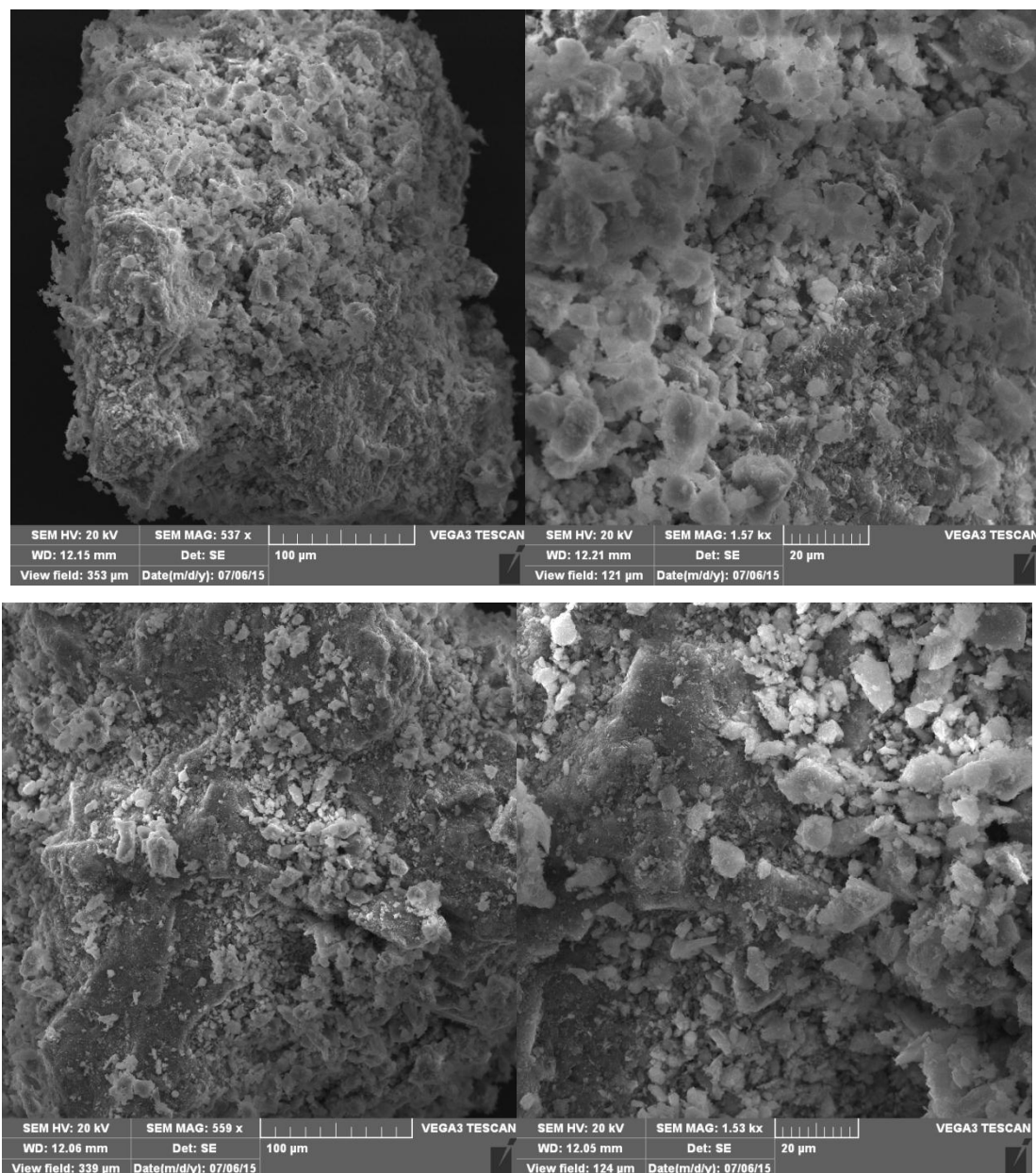
Слика 11. FTIR спектар на природен зеолит (клиноптилолит)
Figure 11. FTIR spectra of the natural zeolite (clinoptilolite)

Анализирајќи го прикажаниот FTIR спектар може да се заклучи следното: интензивната лента што се јавува во подрачјето од 3.400 до 3.500 cm^{-1} резултира од вибрациите на OH – групите на присутната вода.

Лентата што се јавува во подрачјето од 1.600 до 1.650 cm^{-1} е резултат на молекуларно врзана вода во структурата (деформациона вибрација). Вибрационите ленти од 950 до 1.250 cm^{-1} потекнуваат од структурните единици на алумосиликатната решетка Si(Al)-O на зеолитот. Врз база на оваа структурна анализа потврдено е дека се работи за нанопорозена алумосиликатна материја со дефинирана кристална решетка и присуство на слободна и хемиски врзана вода.

5.1.5. Карактеризација на природен зеолит со SEM анализа

Со SEM (скенирачка електронска микроскопија) анализата на природниот зеолит (клиноптилолит) може да се види структурата по надолжен и напречен пресек во определени точки кои се дадени на слика 12.



Слика 12. SEM микрографии на природен зеолит (клиноптилолит)

Figure 12. SEM micrographs of the natural zeolite (clinoptilolite)

SEM анализата е извршена со златно напалување на површината на испитуваната суровина со цел морфолошка структурна карактеризација на работната специфична површина.

Од добиените SEM микрографии направени по напречен и надолжен пресек се гледа дека се работи за ситнозрнест порозен материјал кој на одредени места покажува и агрегати од повеќе зрна заради негова стабилност да прави агрегатни флокули. За да се избегне овој феномен во експерименталните истражувања е применет турбулентен хидродинамички режим на мешање за да се елиминира овој ефект. Материјалот е со строго дефинирана кристална структура што потекнува од високосиликатниот модул.

5.1.6. Карактеризација на природен зеолит по BET метода

Определувањето на специфичната површина на природниот зеолит (клиноптилолит) е одредено преку количеството адсорбиран азот во зависност од парцијалниот притисок. Добиените резултати се дадени во табела 7.

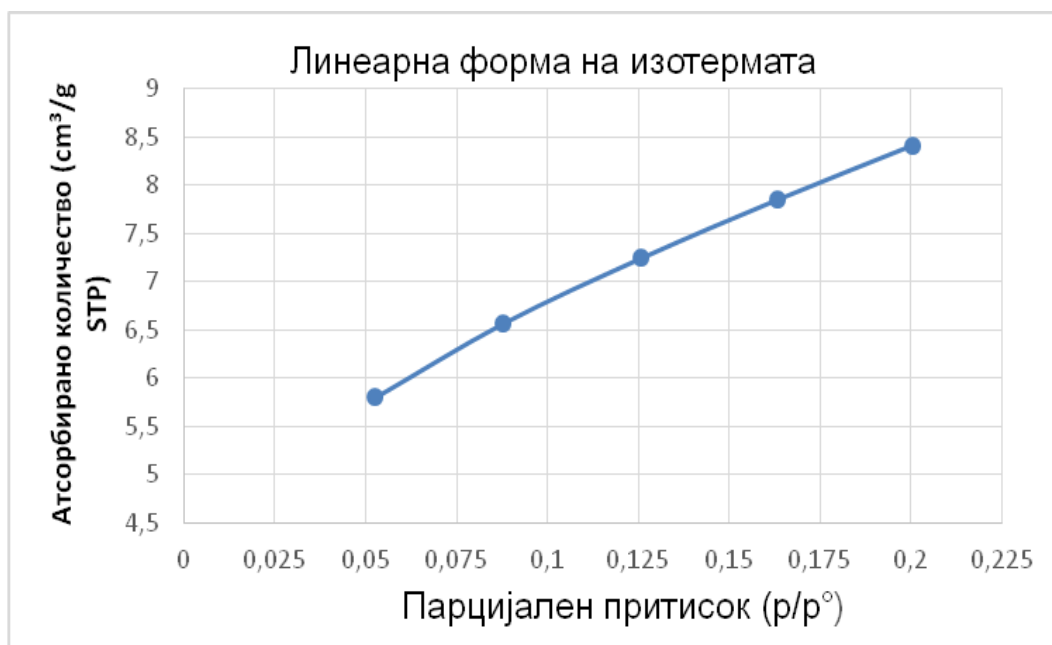
Табела 7. Определување на специфичната површина на природен зеолит клиноптилолит

Table 7. Determination of the specific surface area of the natural zeolite clinoptilolite

Маса на примерок	0.0889 g
Температура на дегазација	77.300 K
Специфична површина во една точка	29.2609 m ² /g
BET специфична површина	31.2854 m ₂ /g

Врз база на добиените резултати од адсорпцијата/десорпцијата на азотот како работен гас се дефинирани специфичната површина на користениот природен зеолит во една точка и специфичната површина определана по метод на BET. Резултатите се прикажани во табела 7.

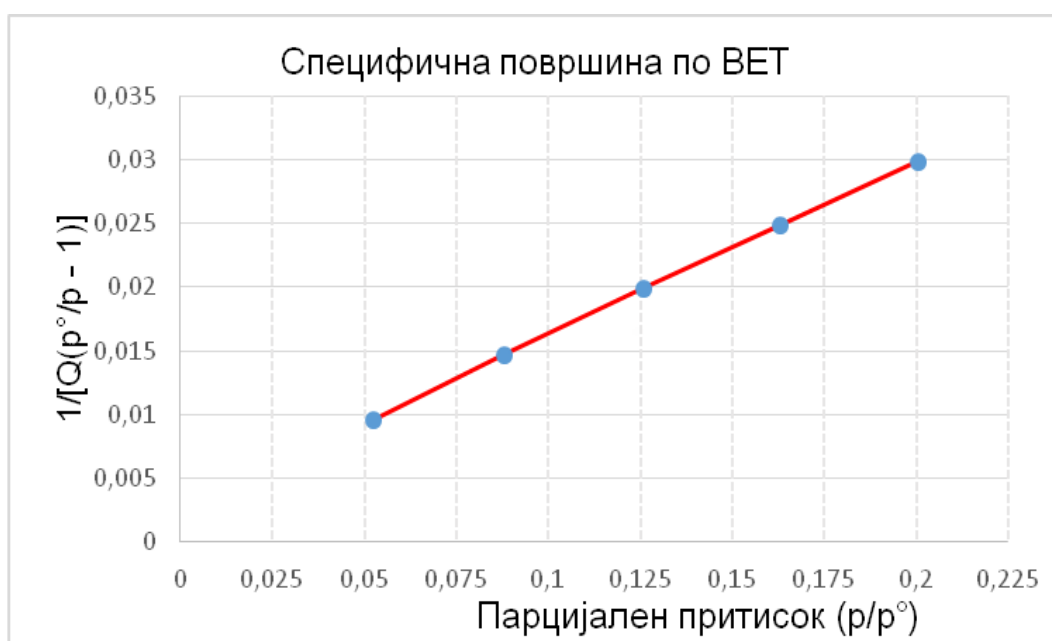
Врз база на графичката зависност прикажана на слика 13 може да се констатира дека со зголемување на парцијалниот притисок на азот се зголемува и сорбираното количество на истиот сè до моментот додека се заполнат сите активни центри, канали и шуплини карактеристични за структурата на овој нанопорозен материјал.



Слика 13. Зависност на атсорбирано количество азот од парцијалниот притисок кај природен зеолит (клиноптилолит)

Figure 13. Dependence of the quantity adsorbed of nitrogen from the partial pressure at natural zeolite (clinoptilolite)

На слика 14 е прикажана линеарната форма на користениот BET – метод за определување на специфичната површина во m^2/g .



Слика 14. Графичко определување на специфичната површина кај природен зеолит (клиноптилолит) по BET методот

Figure 14. Graphical determination of the specific surface area of the natural zeolite (clinoptilolite) by BET method

5.2. Испитување на рамнотежата на адсорпција

Прв чекор при развивањето на математички модел за опишување и предвидување на динамиката на адсорпција е да се обезбеди соодветен модел за кинетиката и рамнотежата на разгледуваниот систем.

Во пракса проблемот на адсорпционата рамнотежа се разгледува преку ефектите на интеракција и предност на различни адсорбенти во рамнотежни услови. Но, добро е познато дека максималниот капацитет на адсорбентите ретко е искористен во повеќето практични апликации поради отпорот на пренос на маса. Според тоа, студиите од областа на рамнотежата и кинетиката се многу важни за процесите кои вклучуваат адсорпција.

Поради сложениот состав на отпадните води кои содржат тешки метали, како и дополнителните трошоци за киселини поради активирање на адсорбентите, овие студии се направени со симулирани раствори на соли на кобалт, никел и хром во дестилирана вода.

Пред да се почне со експериментите се подготвуваат раствори на адсорбатот со различни почетни концентрации ($350\text{--}650\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ метални јони).

Сите експерименти за рамнотежата и кинетиката се изведуваат во шаржни услови и тоа во чаша од 2 dm^3 . Во чашата се става раствор на метални јони со одредена почетна концентрација и одредена маса на адсорбент. Експериментите се одвиваат во шаржен реактор на температура од 22°C , а притоа се врши континуирано мешање со помош на магнетна мешалка со брзина на вртење од 400 rpm . По одредено време на контакт од садот се извлекува проба, која понатаму се филтрира за да се разделат фазите една од друга (да се прекине физичката реакција). Потоа на филтрираниот раствор му се мери излезната концентрација на атомски адсорбер, што воедно претставува и концентрација на течната фаза, односно концентрација на металните јони по одредено време.

Рамнотежата се постигнува за одредено време во зависност од почетната концентрација на метални јони во растворот. По постигнување на рамнотежата, рамнотежната концентрација се одредува на атомски

атсорбер. Рамнотежното атсорбирано количество се пресметува од равенката за материјален биланс на реакторот:

$$q^* = \frac{(C_0 - C^*) \cdot V}{m} \quad (5.1)$$

каде што:

q^* - рамнотежна атсорбирана количина на метални јони на атсорбентот во цврста фаза ($\mu\text{g/g}$);

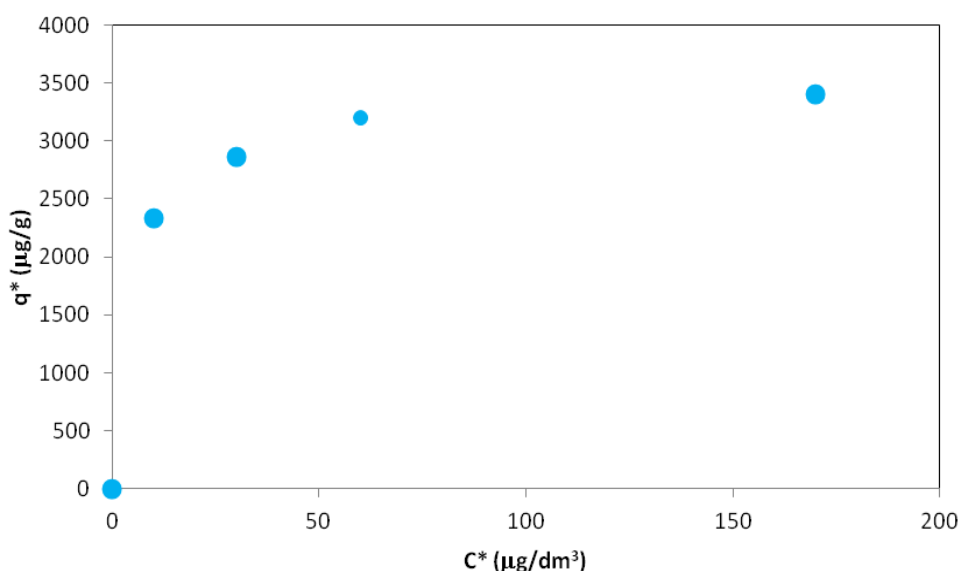
C_0 - почетна концентрација на метални јони во растворот ($\mu\text{g/dm}^3$);

C^* - рамнотежна концентрација на метални јони во растворот ($\mu\text{g/dm}^3$);

V - волумен на растворот во реакторот (dm^3);

m - маса на атсорбентот (g).

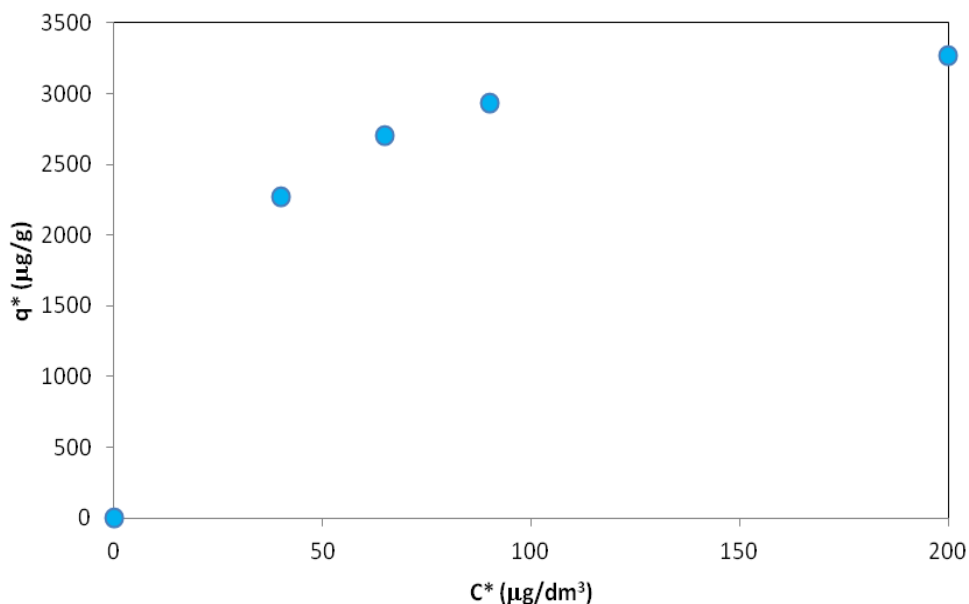
На слика 15 е прикажана зависноста на атсорбираната количина во цврстата фаза од концентрација на Co(II) јони во течната фаза при рамнотежа. Работните услови се: $T=22^\circ\text{C}$, волумен на раствор $V=2 \text{ dm}^3$, брзина на мешање $n=400 \text{ rpm}$, маса на атсорбент $m=0.3 \text{ g}$ и $\text{pH}=6$.



Слика 15. Експериментални рамнотежни податоци за Co(II) јони

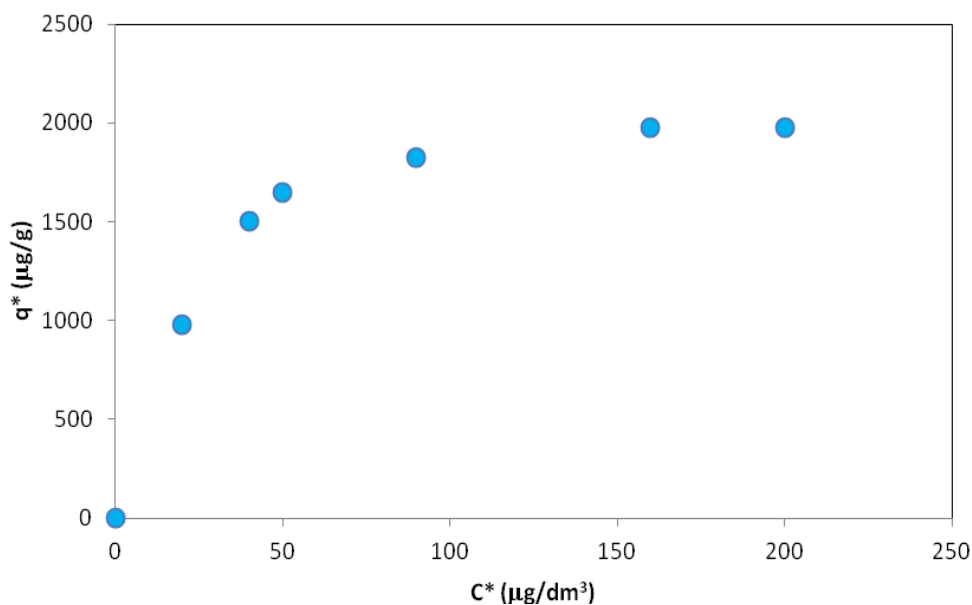
Figure 15. Experimental equilibrium data for Co(II) ions

На слика 16 е прикажана атсорбираната количина јони во цврстата фаза во зависност од концентрација на Ni(II) јони во течната фаза при рамнотежа. Работните услови се: $T=22^\circ\text{C}$, волумен на раствор $V=2 \text{ dm}^3$, брзина на мешање $n=400 \text{ rpm}$, маса на атсорбент $m=1 \text{ g}$ и $\text{pH}=6$



Слика 16. Експериментални рамнотежни податоци за Ni(II) јони
Figure 16. Experimental equilibrium data for Ni (II) ions

На слика 17 е прикажана зависноста на атсорбираната количина во цврстата фаза од концентрацијата на Cr(VI) јони во течната фаза при рамнотежа. Работните услови се: $T=22^\circ\text{C}$, волумен на раствор $V=2\text{ dm}^3$, брзина на мешање $n=400\text{ rpm}$, маса на атсорбент $m=0.5\text{ g}$ и $\text{pH}=6$



Слика 17. Експериментални рамнотежни податоци за Cr(VI) јони
Figure 17. Experimental equilibrium data for Cr (VI) ions

Според добиените податоци од извршените експерименти за отстранување на јони на кобалт, никел и хром може да се заклучи дека со порастот на концентрацијата на јони во растворот се зголемува атсорбираната количина на метални јони во атсорбентот при рамнотежа.

Ова, главно, се должи на фактот дека при високи концентрации на метал постои поголем градиент и со тоа се обезбедува потребната движечка сила за металните јони да си го променат местото со разменливите катјони од површината и од внатрешните микропори на природниот зеолит (Зенделска, 2015). Сепак, овој тренд на зголемување е валиден сè до точката во која се постигнува максималниот капацитет на примерокот од природен зеолит за соодветните тешки метал, тоа е неговата сатурациона точка.

5.3. Фитување на рамнотежните податоци

Рамнотежните податоци се фитувани со четирите најчесто користени изотерми: Ленгмирова (Langmuir) равенка (5.2), Фројндлихова (Freundlich) равенка (5.3), Ленгмир-Фројндлихова (Langmuir-Freundlich) равенка (5.4) и Ридлич-Петерсонова (Ridlich-Peterson) изотерма, равенка (5.5). Правилниот избор на рамнотежната изотерма е значаен сегмент за определување на максималниот капацитет на атсорбентот за испитуваниот атсорбат, како и за моделирање на кинетиката и динамиката на атсорпција. За фитување на рамнотежните податоци е користен Matlab-софтверот, поточно Curve fitting toolbox којшто претставува специјално дизајнирана алатка за пресметување на параметри во нелинеарни проблеми од областа на хемиското инженерство.

$$q^* = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C^*}{1 + K_L \cdot C^*} \quad (5.2)$$

$$q^* = K_F \cdot C^{*\frac{1}{n}} \quad (5.3)$$

$$q^* = \frac{q_m \cdot K_C \cdot C^{*1/n}}{1 + K_C \cdot C^{*1/n}} \quad (5.4)$$

$$q^* = \frac{K_{RP} \cdot C^*}{1 + A \cdot C^* \beta} \quad (5.5)$$

каде што:

- q_m - параметар во Ленгмирова (Langmuir) и Ленгмир-Фројндлихова (Langmuir-Freundlich) изотерма, ($\mu\text{g/g}$);
- K_L - параметар во Ленгмирова (Langmuir) изотерма, ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$);
- K_F - параметар во Фројндлихова (Freundlich) изотерма, $((\mu\text{g/g}) \cdot (\text{dm}^3/\mu\text{g})^{1/n})$;
- n' - параметар во Фројндлихова (Freundlich) изотерма, без димензии;
- K_C - параметар во Ленгмир-Фројндлихова (Langmuir-Freundlich) изотерма, $(\text{dm}^3/\mu\text{g})^{1/n}$;
- n - параметар во Ленгмир-Фројндлихова (Langmuir-Freundlich) изотерма, без димензии;
- K_{RP} - параметар во Ридлич-Петерсонова (Ridlich-Peterson) изотерма, $(\text{dm}^3/\mu\text{g})$;
- A - параметар во Ридлич-Петерсонова (Ridlich-Peterson) изотерма, $(\text{dm}^3/\mu\text{g})^\beta$;
- β - параметар во Ридлич-Петерсонова (Ridlich-Peterson) изотерма, без димензии.

На сликите 18, 19 и 20 е претставена споредбата на експерименталните рамнотежни резултати со претходно наведените изотермни равенки: Ленгмир (Langmuir), Фројндлих (Freundlich), Ленгмир-Фројндлих (Langmuir-Freundlich) и Ридлич-Петерсон (Ridlich-Peterson) за испитуваните системи на температура од 22°C . Во табелите 8, 9 и 10 се дадени вредностите на параметрите од рамнотежните изотерми пресметани при фитирање на експерименталните рамнотежни податоци, како и коефициентот на корелација за сите три испитувани системи.

Изборот на рамнотежна изотерма која најдобро ги фитира експерименталните рамнотежни податоци е направен во однос на коефициентот на корелација, дефиниран со следната равенка 5.6:

$$R^2 = \frac{\sum (q_{e,pres} - q_{e,sr})^2}{\sum (q_{e,eks} - q_{e,sr})^2} \quad (5.6)$$

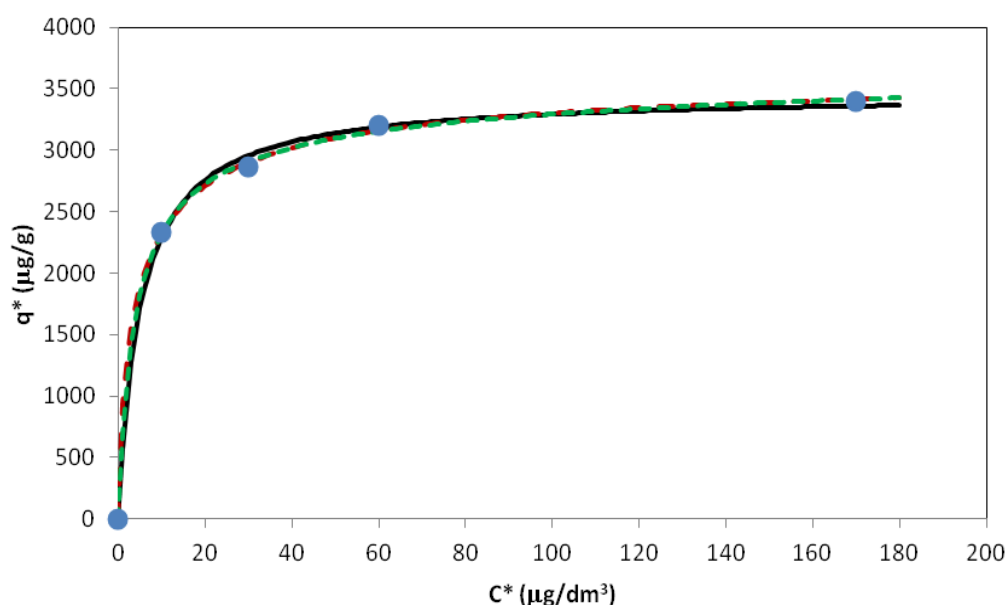
каде што:

$q_{e,pres}$ - рамнотежната атсорбирана количина во цврстата фаза пресметана од моделната изотерма;

$q_{e,eks}$ - експериментално добиена рамнотежната атсорбирана количина во цврстата фаза;

$q_{e,sr}$ - аритметичка средна вредност од експериментално добиените рамнотежни атсорбирани количини во цврстата фаза за различни почетни концентрации на металниот јон.

Резултатите од фитувањата за Ленгмировата (Langmuir), Ленгмир-Фројндлиховата (Langmuir-Freundlich) изотерма и Ридлич-Петерсоновата (Ridlich-Peterson) изотерма за системот Co(II) јони-природен зеолит се прикажани на слика 18.

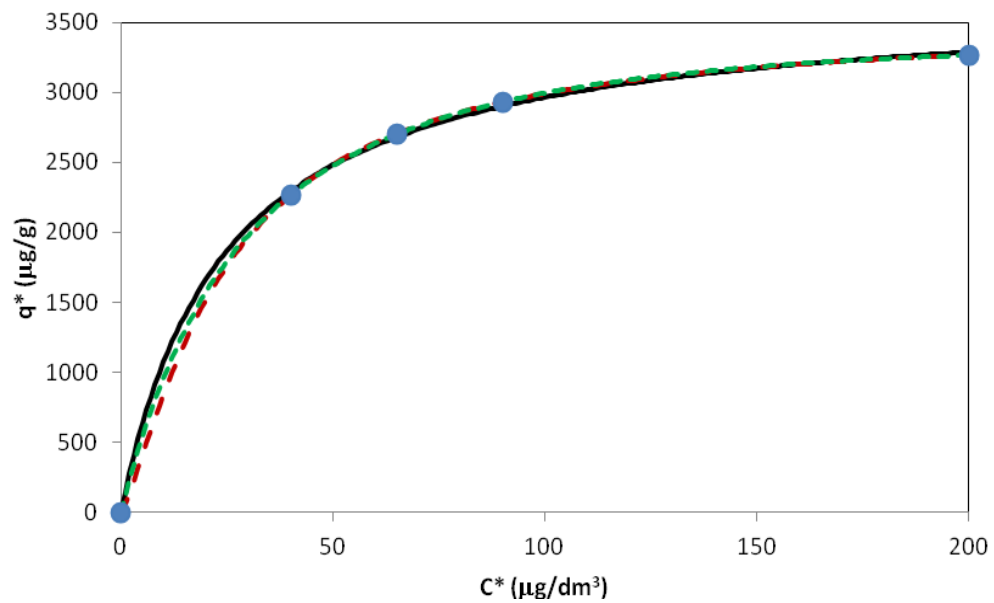


Слика 18. Споредба на експерименталните и фитуваните податоци за рамнотежните изотерми за Co(II) јони
Figure 18. Comparison of the experimental and fitted data of equilibrium isotherms for Co(II) ions

● експериментални податоци; — - Langmuir; --- - Langmuir-Freundlich; --- Ridlich-Peterson

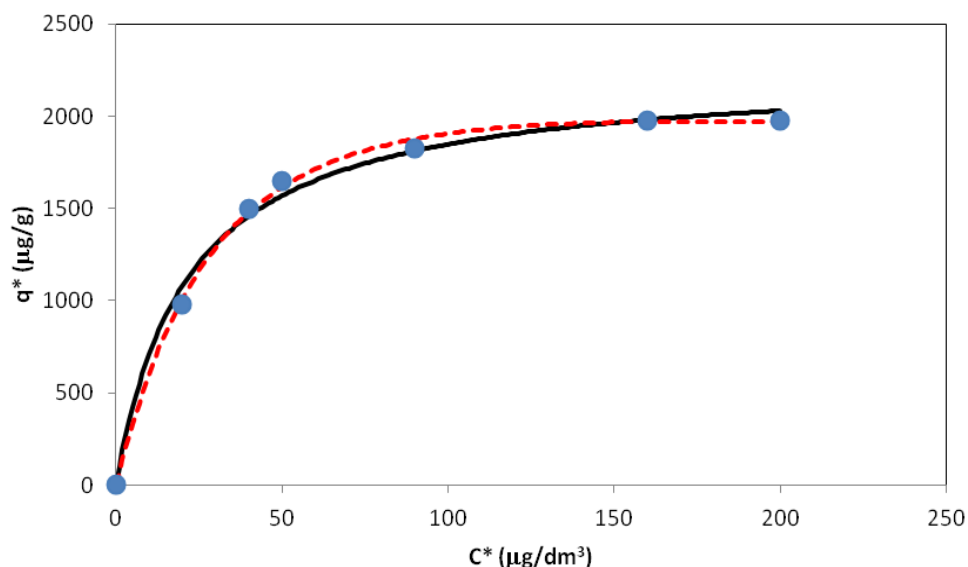
Резултатите од фитувањата за Ленгмировата (Langmuir), Ленгмир-Фројндлиховата (Langmuir-Freundlich) изотерма и Ридлич-Петерсоновата

(Ridlich-Peterson) изотерма за системот Ni(II) јони-природен зеолит се прикажани на слика 19.



Слика 19. Споредба на експерименталните и фитуваните податоци за рамнотежните изотерми за Ni(II) јони
Figure 19. Comparison of the experimental and fitted data of equilibrium isotherms for Ni (II) ions

Резултатите од фитувањата за Ленгмировата (Langmuir) и Ридлич-Петерсоновата (Ridlich-Peterson) изотерма за системот Cr(VI) јони-природен зеолит се прикажани на слика 20.



Слика 20. Споредба на експерименталните и фитуваните податоци за рамнотежните изотерми за Cr(VI) јони

Figure 20. Comparison of the experimental and fitted data of equilibrium isotherms for Cr (VI) ions

● експериментални податоци; — - Langmuir; - - - Ridlich-Peterson

Од сликите 18 и 19 може да се види дека за Co(II) и Ni(II) јони податоците добиени од експериментите за одредување на рамнотежа може да се фитуваат со три изотерми, и тоа: Ленгмировата (Langmuir), Ленгмир-Фројндлиовата (Langmuir-Freundlich) изотерма и Ридлич-Петерсоновата (Ridlich-Peterson) изотерма. Истите не може да се фитуваат со Фројндлиховата (Freundlich) изотерма.

За разлика од претходните два метални јони, кај Cr(VI) јони, податоците добиени од експериментите за одредување на рамнотежа може да се фитуваат само со две рамнотежни изотерми, и тоа: Ленгмировата (Langmuir) и Ридлич-Петерсоновата (Ridlich-Peterson) изотерма (слика 20). Останатите две рамнотежни изотерми Фројндлиховата (Freundlich) и Ленгмир-Фројндлиховата (Langmuir-Freundlich) не ги фитуваат добиените

податоци за хром. Во табелите од 8 до 10 се дадени параметрите од рамнотежните изотерми за сите три метални јони пресметани со помош на Curve fitting toolbox, составна алатка на софтверот MATLAB.

Во табелата 8 се дадени параметрите за максималниот адсорпционен капацитет (q_m) и константата на рамнотежа (K_L) за сите метални јони во Ленгмировата (Langmuir) изотерма.

Табела 8. Ленгмирови (Langmuir) параметри за системите метални јони-природен зеолит

Table 8. Parameters of the Langmuir isotherm for the systems metal ions - natural zeolite.

	Co(II)	Ni(II)	Cr(VI)
$q_m(\mu\text{g/g})$	3459,735	3687,03	2249,24
$K_L(\text{dm}^3/\mu\text{g})$	0,1962	0,04109	0,04606
R^2	0,9984	0,9995	0,9931

Во табела 9 се дадени параметрите за сите метални јони во Ленгмир-Фројндлиховата изотерма.

Табела 9. Ленгмир-Фројндлихови (Langmuir-Freundlich) параметри за системите метални јони-природен зеолит

Table 9. Parameters of the Langmuir-Freundlich isotherm for the systems metal ions - natural zeolite

	Co(II)	Ni(II)	Cr(VI)
$q_m(\mu\text{g/g})$	3691,14	3513,1	/
$K_c(\text{dm}^3/\mu\text{g})^{1/n}$	0,3419	0,01688	/
n	1,433	0.7862	/
R^2	0,99961	0,9999	/

Во табелата 10 се дадени параметрите за сите метални јони во Ридлич-Петерсоновата изотерма.

Табела 10. Ридлич-Петерсонови (Ridlich-Peterson) параметри за системите метални јони-природен зеолит

Table 10. Parameters of the Ridlich-Peterson isotherm for the systems metal ions - natural zeolite.

	Co(II)	Ni(II)	Cr(VI)
A(dm³/g)	0,3249	0,02106	70,48
K_{RP}(dm³/μg)^{1/n}	919,9	120,3	0,0112
β (без димензии)	0,9593	1,078	1,191
R²	0,9995	0,9999	/

Како показател за тоа која изотерма најдобро ги фитува резултатите се користи коефициентот на корелација, **R**. Иако генерално коефициентот на корелација е најголем кај Ридлич-Петерсоновата (Ridlich-Peterson) изотерма, сепак за дизајн на рамнотежниот систем се избира Ленгмировата (Langmuir) изотерма поради физичкото значење, бидејќи во понатамошните пресметки за одредување на кинетиката на атсорпциониот процес се битни константата на рамнотежа **K_L** и максималниот капацитет на атсорбентот **q_m** добиени токму од Ленгмировата (Langmuir) изотерма.

Селективноста на клиноптилолитот да атсорбира различни катјони е резултат на комплексно комбиниран ефект од следните параметри: работните услови, карактеристики на зеолит, карактеристики на атсорбирани јони.

За определување на селективноста на природен зеолит најчесто се користат Ленгмировите атсорпциони изотерми.

Според голем број испитувања за селективноста на природен зеолит се добиени голем број на селективни серии коишто се разликуваат меѓусебно како резултат на различните експериментални услови и хемискиот состав на користениот природен зеолит.

Табела 11. Пример од литературата на експериментално определени селективни серии за природен зеолит за различни тешки метали
Table 11. Examples of experimentally derived selectivity series of natural zeolite for different heavy metals from literature

Blanchard et al., 1984	$Pb^{2+} > NH_4^+ > Ba^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Cd^{2+} \approx Sr^{2+} > Co^{2+}$
Zamzow et al., 1990	$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$
Inglezakis et al., 2002	$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Cu^{2+}$
Alvarez-Ayuso et al., 2003	$Cu^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$
Erdem et al., 2004	$Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$
Sprynskyy, 2009	$Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$
Sabry M. S. et al., 2012	$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$

Според резултатите од истражувањата во овој труд прикажани во табела 8 може да се види дека максималниот капацитет на атсорбентот е најголем за системот Ni(II)-природен зеолит, па следи системот Co(II)-природен зеолит и најмал капацитет природниот зеолит има за системот Cr(VI) јони. Тоа значи дека природниот зеолит како атсорбент најдобро ќе прочисти води кои во својот состав содржат Ni(II) јони, малку помал афинитет има кон Co(II) јоните, а најмал афинитет кон Cr(VI) јоните. Селективната серија што е добиена во ова испитување е: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Cr^{6+}$.

5.4. Испитување на кинетиката на атсорпција

Испитувањето на кинетиката помага да се оцени соодветноста на каков било материјал како потенцијален атсорбент во отстранувањето на загадувачите од растворот (Connors, 1990). Испитувањето на кинетиката, исто така, може да ја открие природата на различни основни механизми за движењето на јоните кои придонесуваат за брзината на целокупната размена (Motsi, 2010).

Брзината на атсорпцијата е комплексна функција на неколку фактори, а брзината на целокупната реакција може да биде под влијание на одделни или комбинирани ефекти на овие фактори. Овде спаѓаат: масата на атсорбентот, големината на честичките на атсорбентот, почетната рН вредност на растворот, почетната концентрација на јони во растворот, температурата, брзината на мешање и присуството на разменливи катјони.

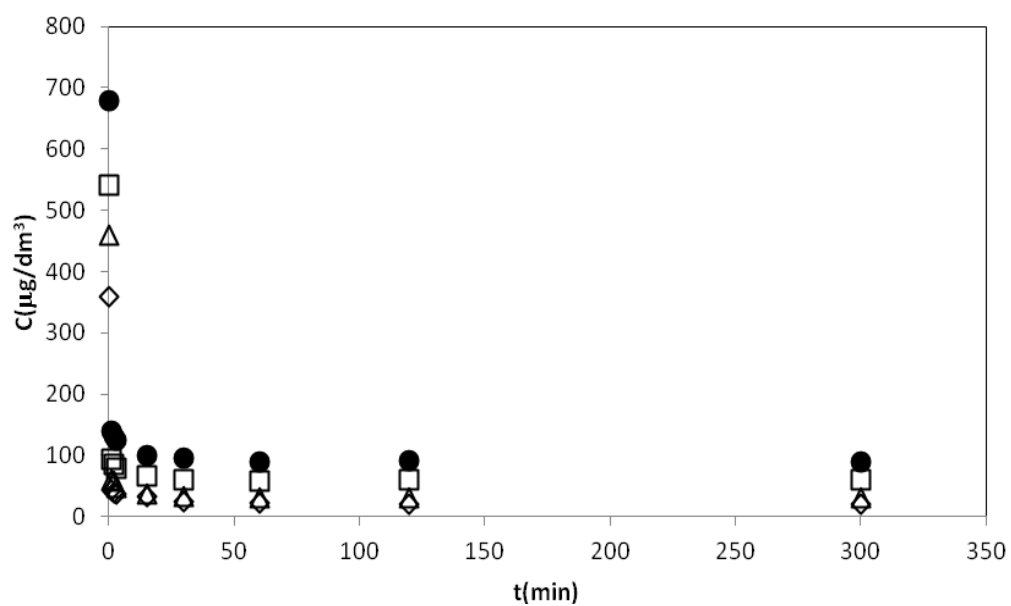
Во ова истражување се испитувани следните фактори: концентрација на атсорбат во растворот, маса на атсорбент и почетна pH вредност на растворот.

5.4.1. Влијание на почетната концентрација на атсорбатот во растворот

При испитување на кинетиката на атсорпција за системите на Co(II), Ni(II) јони и Cr(VI) јони и природен зеолит е добиена серија од кинетички криви при различна почетна концентрација на атсорбат.

Со извршените експерименти се добиени податоци кои покажуваат како се намалува почетната концентрација на атсорбатите во соодветните системи во однос на времето. Целиот процес се одвива за период од 300 минути, при мешање на магнетна мешалка со брзина на вртење од 400 вртежи во минута, при собна температура од 22°C, нормален атмосферски притисок, волумен на атсорбат од 2 dm³, pH на растворот 6 и константна маса на атсорбентот (природен зеолит). За системот Co(II)-природен зеолит масата на атсорбентот изнесува 0.3 g, за системот Ni(II)-природен зеолит масата на атсорбентот изнесува 1.0 g, додека за системот Cr(VI)-природен зеолит масата на атсорбентот изнесува 0.5 g.

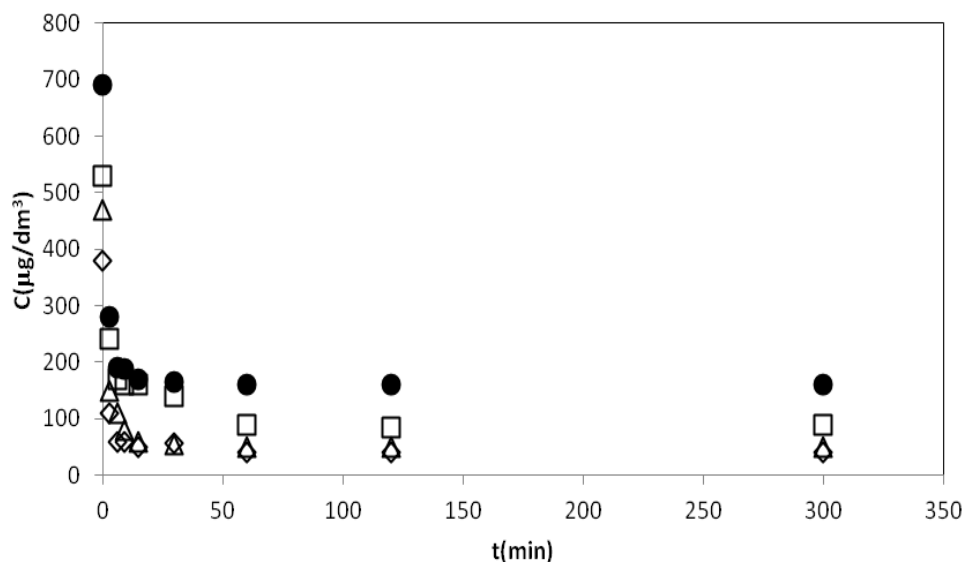
Експерименталните кинетички резултати за системот Co(II) јони – природен зеолит се дадени на слика 21.



Слика 21. Зависност на концентрацијата на адсорбатот во однос на времето за Co(II) јони

Figure 21. Adsorbate concentration versus adsorption time for the Co(II) ions
 ◇ $C_0=350 \mu\text{g/dm}^3$; △ $C_0=450 \mu\text{g/dm}^3$; □ $C_0=550 \mu\text{g/dm}^3$; ● $C_0=650 \mu\text{g/dm}^3$

Експерименталните кинетички резултати за системот Ni(II) јони- природен зеолит се дадени на слика 22.

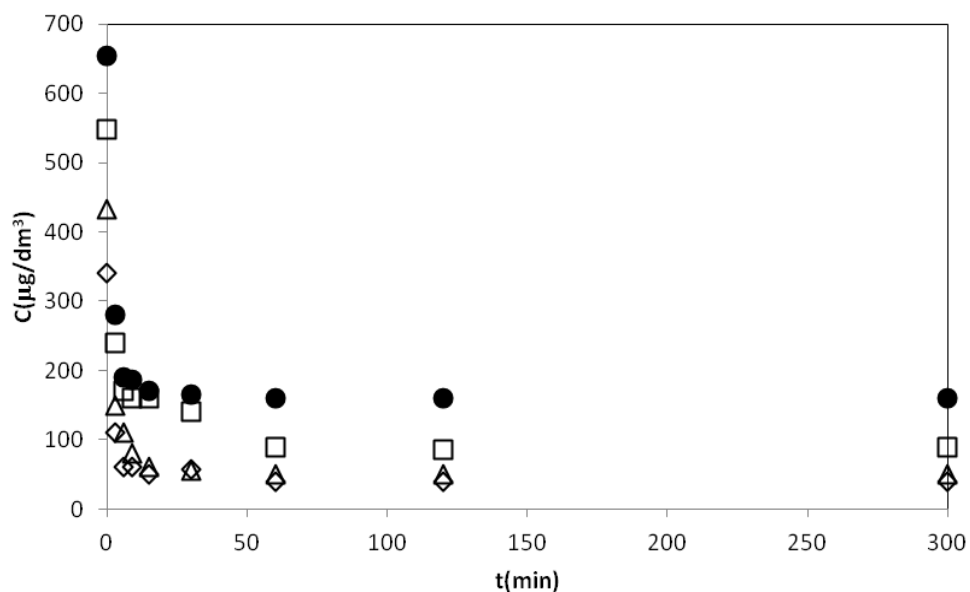


Слика 22. Зависност на концентрацијата на атсорбатот во однос на времето за Ni(II) јони

Figure 22. Adsorbate concentration versus adsorption time for the Ni (II) ions

◇ C₀=350 µg/dm³; △ C₀=450 µg/dm³; □ C₀=550 µg/dm³; ● C₀=650 µg/dm³

Експерименталните кинетички резултати за системот Cr(VI) јони-природен зеолит се дадени на слика 23.



Слика 23. Зависност на концентрацијата на атсорбатот во однос на времето за Cr(VI) јони

Figure 23. Adsorbate concentration versus adsorption time for the Cr(VI) ions

◇ C₀=350 µg/dm³; △ C₀=450 µg/dm³; □ C₀=550 µg/dm³; ● C₀=650 µg/dm³

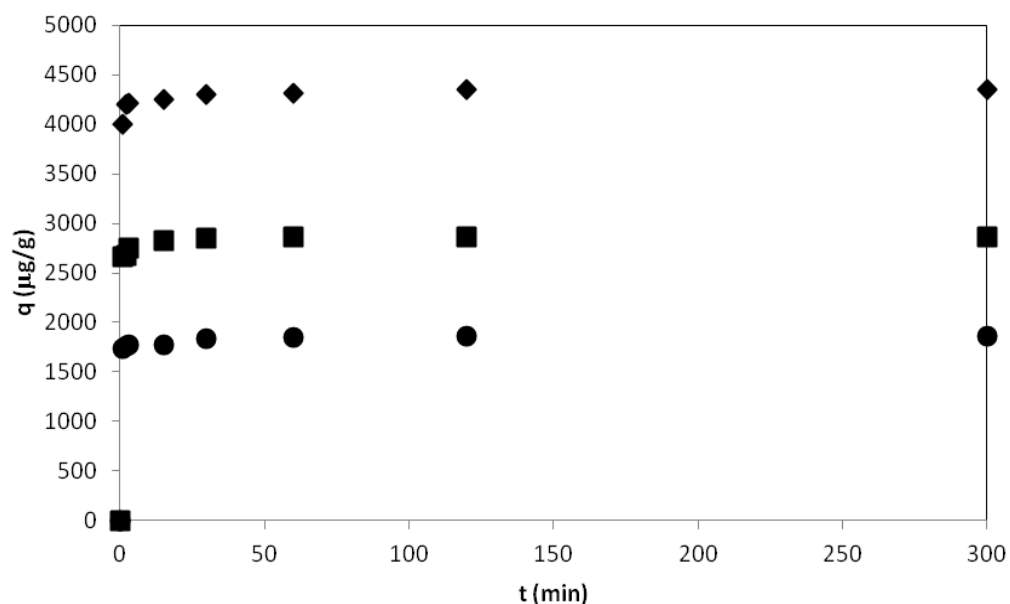
Од сликите 21, 22 и 23 може да се види дека количината на тешки метали адсорбирани од клиноптилолитот во рамнотежа зависи од почетната концентрација на метални јони во растворот. Зголемувањето на количината на адсорбирани метали како резултат на зголемена почетна концентрација е последица на зголемување на концентрацијата на движечката сила. Концентрацијата на движечката сила е важна затоа што таа е одговорна за надминувањето на отпорот на протокот на масата, поврзан со адсорпцијата на металите од растворот од страна на зеолитот (Barrer, 1978). Затоа, како што почетната концентрација се зголемува, исто така и движечката сила се зголемува, што резултира со зголемување на навлегувањето на металите во клиноптилолитот.

Ова може да се види со намалувањето на процентот на адсорпција на трите испитувани тешки метали. Со зголемување на почетната концентрација од 350 до 650 $\mu\text{g/l}$, за кобалтот процентот на адсорпција се намалува од околу 97% до 75%, за никелот од 89% до 76% и за хромот од 88% до 75%.

Sprynsky et al, 2006, дошле до сличен заклучок за намалување на ефикасноста на адсорпцијата на олово, бакар, никел и кадмиум од раствор со клиноптилолит.

5.4.2. Влијание на масата на адсорбент врз кинетиката на адсорпциониот процес

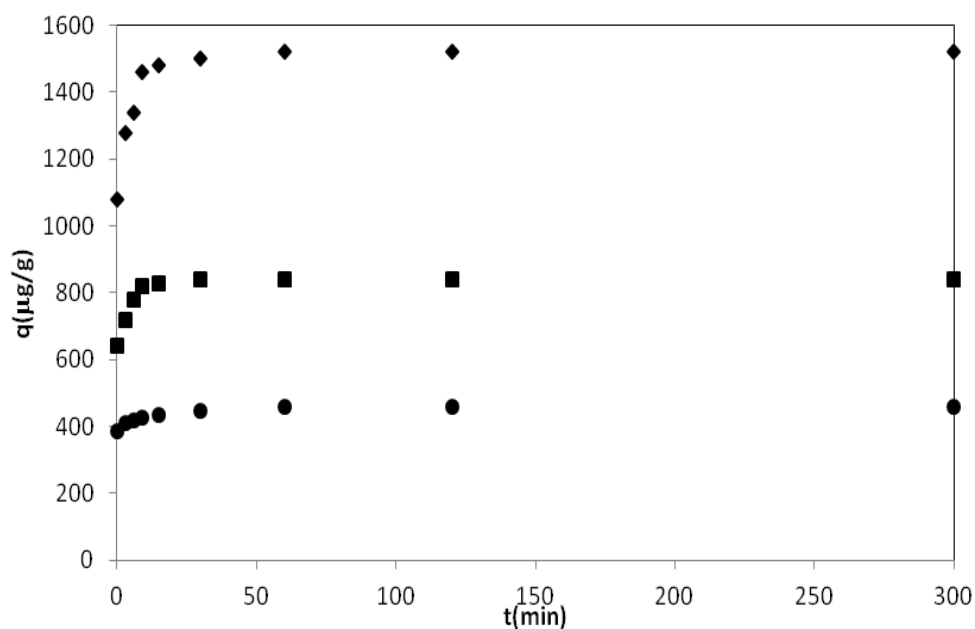
Адсорбираното количество при различни маси на адсорбент во зависност од времето за системот Co(II) јони-природен зеолит, Ni(II) јони-природен зеолит и Cr(VI) јони-природен зеолит на 22°C, волумен на раствор $V=2 \text{ dm}^3$, брзина на мешање $n=400 \text{ rpm}$, $\text{pH}=6$ и почетна концентрација на адсорбат во растворот $\text{Co}=450 \mu\text{g/dm}^3$ се прикажани на сликите 24, 25 и 26.



Слика 24. Експериментални рамнотежни податоци за Co(II) јони

Figure 24. Experimental equilibrium data for the Co (II) ions

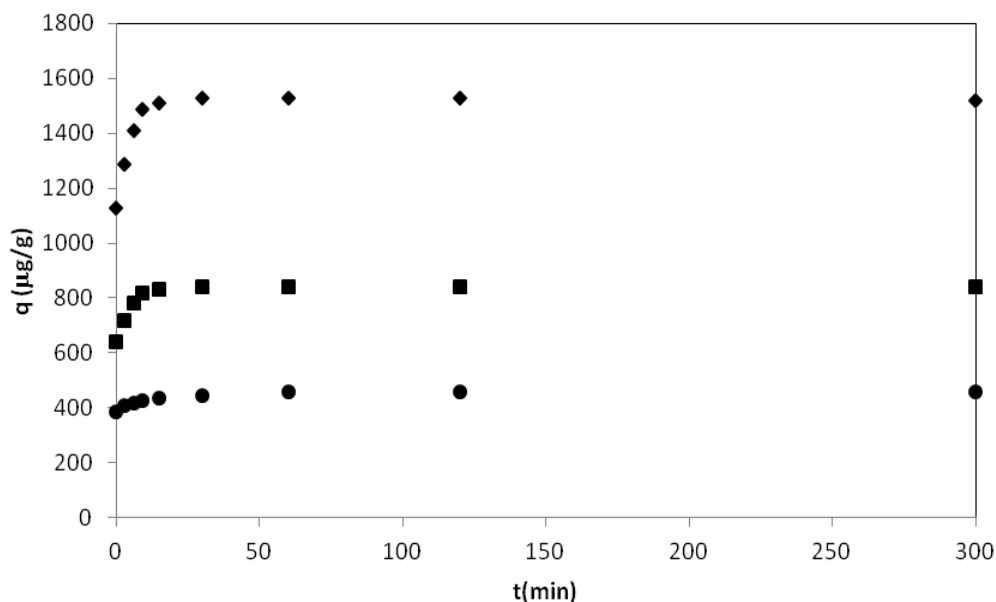
◆ m=0,2 g; ■ m=0,3 g; ● m=0,5g



Слика 25. Експериментални рамнотежни податоци за Ni(II) јони

Figure 25. Experimental equilibrium data for the Ni (II) ions

◆ m=0,5 g; ■ m=1 g; ● m=2 g



Слика 26. Експериментални рамнотежни податоци за Cr(VI) јони

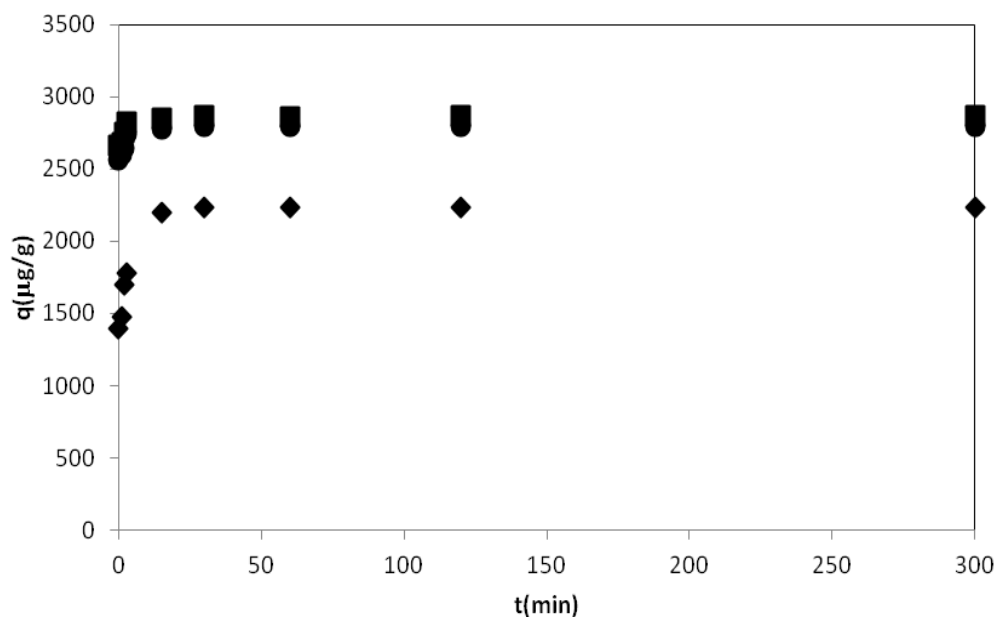
Figure 26. Experimental equilibrium data for the Cr(VI) ions

◆ m=0,25 g; ■ m=0,5 g; ● m=1 g

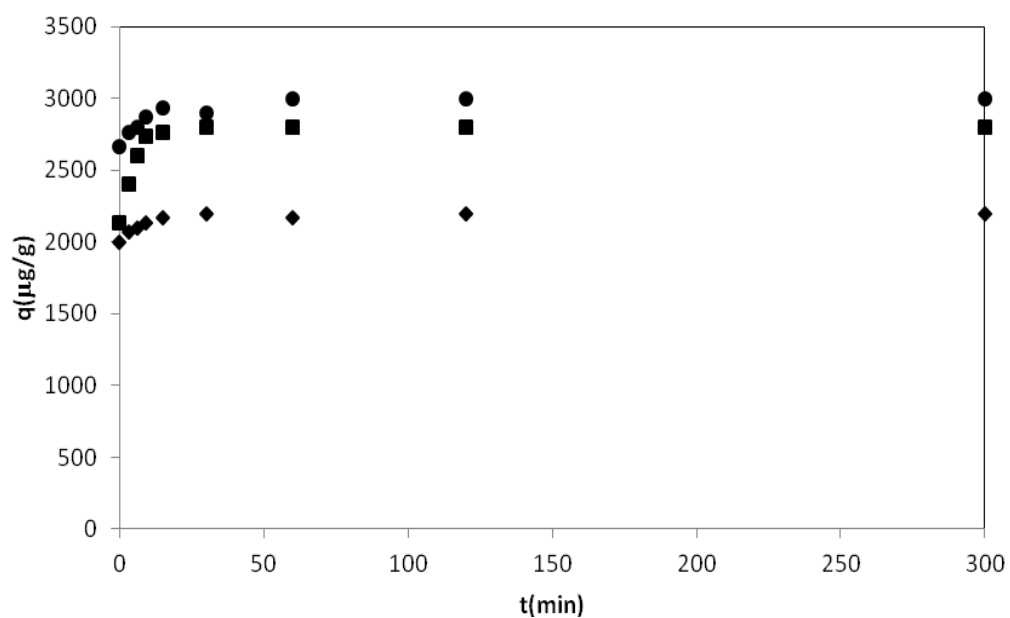
Од сликите 24, 25 и 26 може да се види дека со зголемување на масата на атсорбентот расте процентот на атсорбирано количество метални јони, но се намалува атсорбираното количество на метални јони врз единица маса од атсорбентот, бидејќи зголемената маса на атсорбент овозможува повеќе достапни места за атсорпција.

5.4.3. Влијание на pH на растворот врз кинетиката на атсорпција

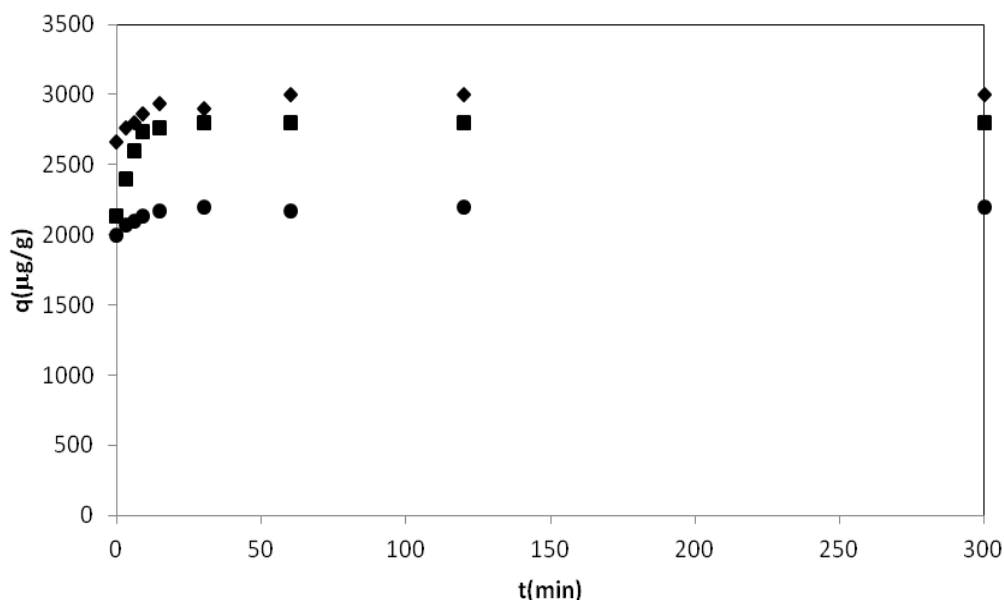
Атсорбираното количество при различна pH вредност на растворот во зависност од времето, за системот Co(II) јони-природен зеолит, Ni(II) јони-природен зеолит и Cr(VI) јони-природен зеолит при работни услови: $T=22^{\circ}\text{C}$, волумен на раствор $V=2\text{ dm}^3$, брзина на мешање $n=400\text{ rpm}$ и почетна концентрација на атсорбат во растворот $\text{Co}=450\mu\text{g/dm}^3$ се прикажани на сликите 27, 28 и 29. Притоа треба да се напомене дека масата на атсорбентот за испитувањата со Co(II) јони е 0.3 g, за Ni(II) јони е 1.0 g и за Cr(VI) јони е 0.5 g.



Слика 27. Експериментални рамнотежни податоци за Co(II) јони
 Figure 27. Experimental equilibrium data for the Co (II) ions
 ◆ pH=4; ■ pH=6; ● pH=8



Слика 28. Експериментални рамнотежни податоци за Ni(II) јони
 Figure 28. Experimental equilibrium data for the Ni (II) ions
 ◆ pH=4; ■ pH=6; ● pH=8



Слика 29. Експериментални рамнотежни податоци за Cr(VI) јони

Figure 29. Experimental equilibrium data for the Cr (VI) ions

◆ pH=4; ■ pH=6; ● pH=8

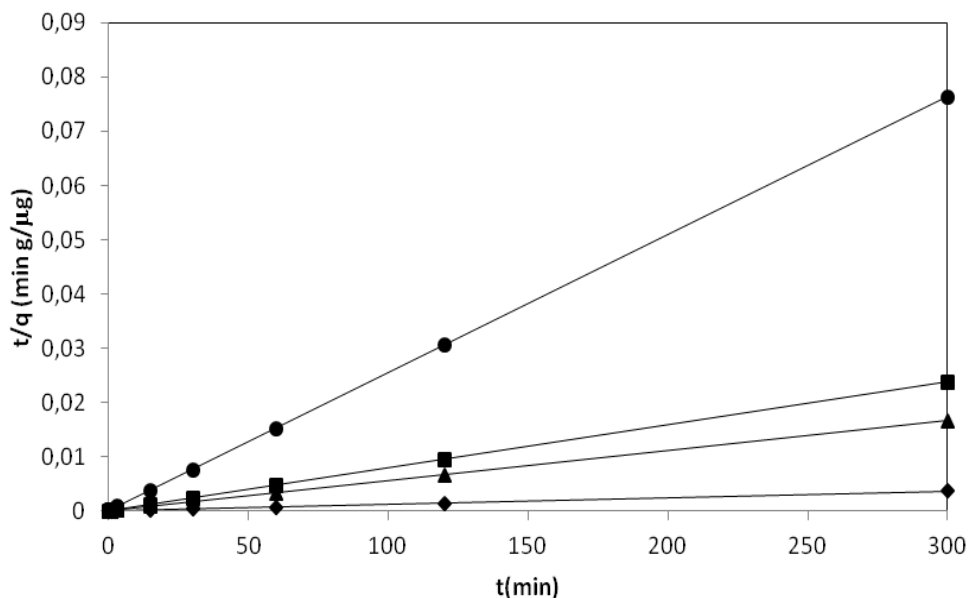
Од сликите 27, 28 и 29 може да се види дека со зголемување на pH вредноста на растворот доаѓа до зголемување на концентрацијата на адсорбирано количество во цврстата фаза за Co(II) и Ni(II) јони, додека за Cr(VI) јони се намалува.

5.5. Моделирање на кинетичките податоци

Моделирањето на кинетиката беше направено според сите претходно спомнати модели, при што е констатирано дека моделите за реакција од 0-ти ред, реакција од I ред, реакција од II ред, моделот за реакција од псевдо-прв ред и моделот на Вебер и Морис (Webber&Moris) воопшто не можеа да ги фитуваат експерименталните кинетички податоци за ниту еден систем метални јони природен зеолит. Единствено моделите од псевдо-втор ред и моделот на Елович (Elovich) покажаа фитување на експерименталните кинетички податоци за системите метални јони-природен зеолит.

5.5.1. Моделирање со модел на псевдо-втор ред на реакција во зависност од концентрацијата на метални јони во растворот

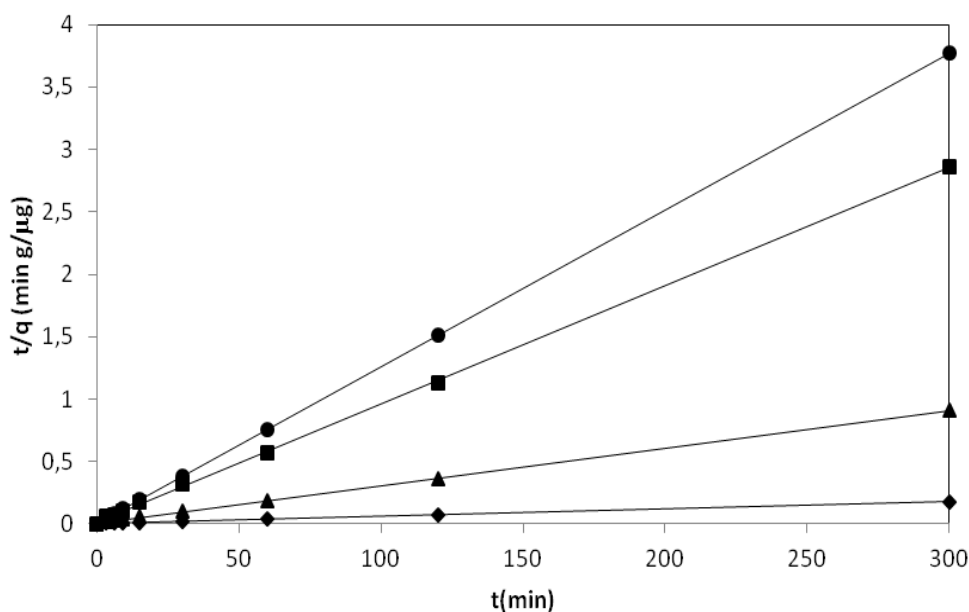
Моделираните експериментални податоци за системот Co(II) јони – природен зеолит, Ni(II) јони – природен зеолит и Cr(VI) јони – природен зеолит за псевдо-втор ред на реакција се дадени на сликите 30, 31 и 32.



Слика 30. Кинетика на адсорпција од псевдо-втор ред за Co(II) јони

Figure 30. Pseudo second-order model for Co(II) ions adsorption

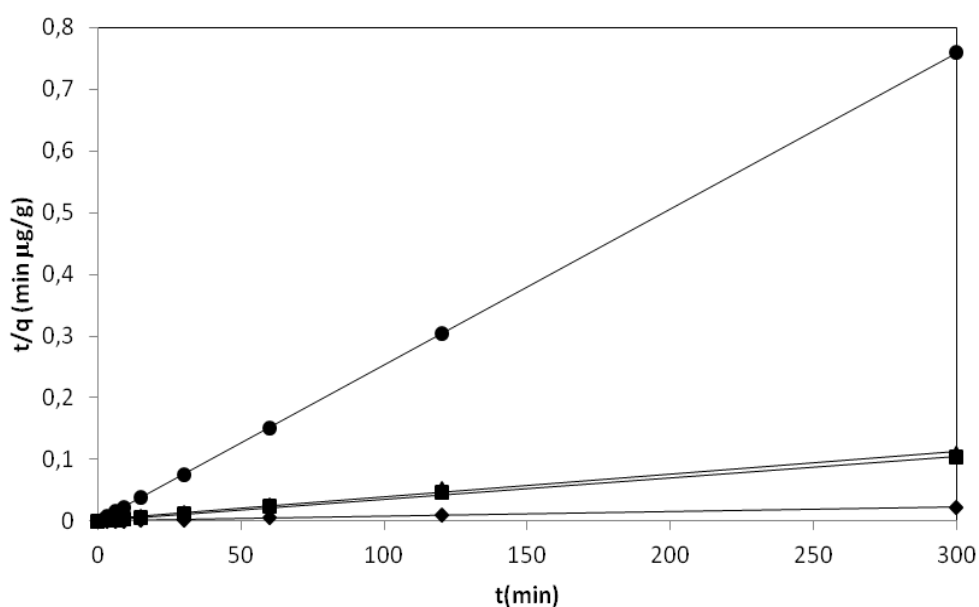
◆ C₀=350 μg/dm³; ■ C₀=450 μg/dm³; ▲ C₀=550 μg/dm³; ● C₀=650 μg/dm³;



Слика 31. Кинетика на адсорпција од псевдо-втор ред за Ni(II) јони

Figure 31. Pseudo second-order model for Ni(II) ions adsorption

◆ C₀=350 μg/dm³; ■ C₀=450 μg/dm³; ▲ C₀=550 μg/dm³; ● C₀=650 μg/dm³;



Слика 32. Кинетика на адсорпција од псевдо-втор ред за Cr(VI) јони

Figure 32. Pseudo second-order model for Cr(VI) ions adsorption

◆ $C_0=350 \mu\text{g/dm}^3$; ■ $C_0=450 \mu\text{g/dm}^3$; ▲ $C_0=550 \mu\text{g/dm}^3$; ● $C_0=650 \mu\text{g/dm}^3$;

Вредностите за константата на адсорпција за модел на реакција од псевдо-втор ред за системите метални јони - природен зеолит се дадени во табела 12.

Табела 12. Вредности на константата на брзината на реакција за модел на реакција од псевдо-втор ред

Table 12. Values of the rate constant for pseudo second-order reaction

Метал	Псевдо II-ред на реакција					
	Co(II)		Ni(II)		Cr(VI)	
$C_0(\mu\text{g/dm}^3)$	R^2	$k (\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2	$k (\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2	$k (\text{g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \text{min}^{-1})$
350	0.999	$15,4 \cdot 10^{-5}$	0.999	$75,1 \cdot 10^{-5}$	0.999	$0,9153 \cdot 10^{-5}$
450	0.999	$2,598 \cdot 10^{-5}$	0.999	$12,83 \cdot 10^{-5}$	0.999	$2,78066 \cdot 10^{-5}$
550	0.999	$1,276 \cdot 10^{-5}$	0.999	$4,31 \cdot 10^{-5}$	0.999	$3,5271 \cdot 10^{-5}$
650	0.999	$0,761 \cdot 10^{-5}$	0.999	$1,283 \cdot 10^{-5}$	0.999	$6,422 \cdot 10^{-5}$

За да се испита дали брзината на отстранување на атсорбатот од растворот со помош на атсорбент е контролирана со хемиска реакција, односно хемисорпција, мора да бидат исполнети неколку услови, како што се:

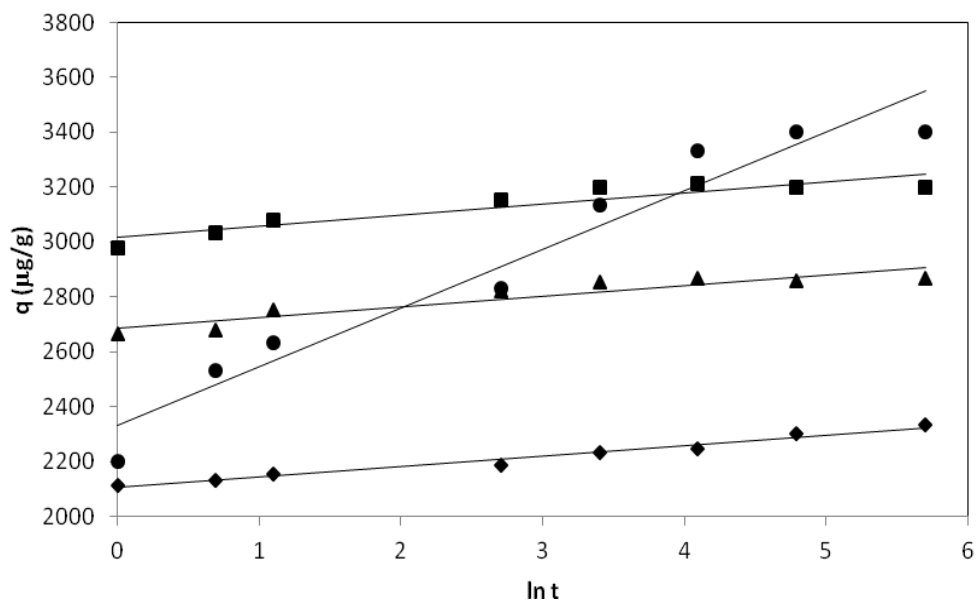
- константата на брзината треба да биде константна за сите вредности на почетната концентрација на јоните на атсорбат во растворот;
- константата на брзината треба да не се промени со промена на големината на честичките на атсорбентот;
- константата на брзината понекогаш е зависна од брзината на мешање.

Доколку некој од овие услови не е задоволен, брзината на кинетиката на хемиската реакција не може да биде контролирана од хемисорпцијата, па дури и ако експерименталните податоци успешно се совпаѓаат со псевдокинетичкиот модел од втор ред.

Добиените експериментални податоци (сликите 30, 31 и 32) добро се опишуваат со псевдокинетичкиот модел од втор ред ($R^2 = 0.999$) и тоа покажува дека хемисорпцијата зазема место при отстранување на испитуваните тешки метали од растворот со помош на клиноптилолит. Но од табела 12 може да се види дека константата на брзината k за отстранување на катјони од растворот не е константна при различна почетна концентрација на растворот. Оваа неконстантност се повторува за сите три испитувани тешки метали, со што се докажува дека и покрај тоа што резултатите покажаа добро совпаѓање со кинетичкиот модел, хемисорпцијата не ја контролира брзината на реакцијата кај ниту еден од испитуваните тешки метали.

5.5.2. Моделирање со модел на Елович (Elovich) во зависност од концентрацијата на метални јони во растворот

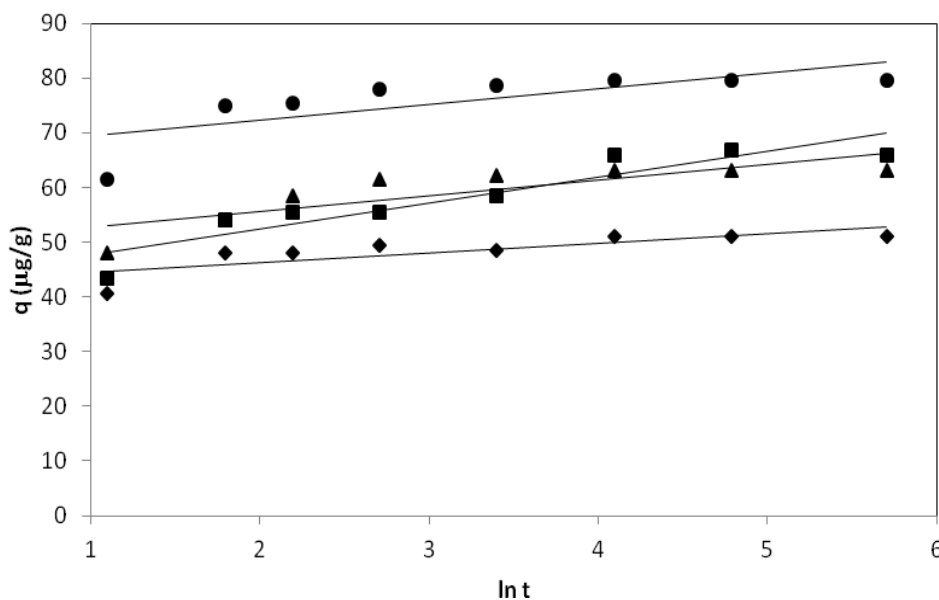
Моделираните експериментални податоци за системот Co(II) јони – природен зеолит, Ni(II) јони – природен зеолит и Cr(VI) јони – природен зеолит со моделот на Елович (Elovich) се дадени на сликите 33, 34 и 35.



Слика 33. Кинетика на атсорпција според моделот на Елович (Elovich) за Co(II) јони

Figure 33. Elovic kinetic model of adsorption for Co (II) ions

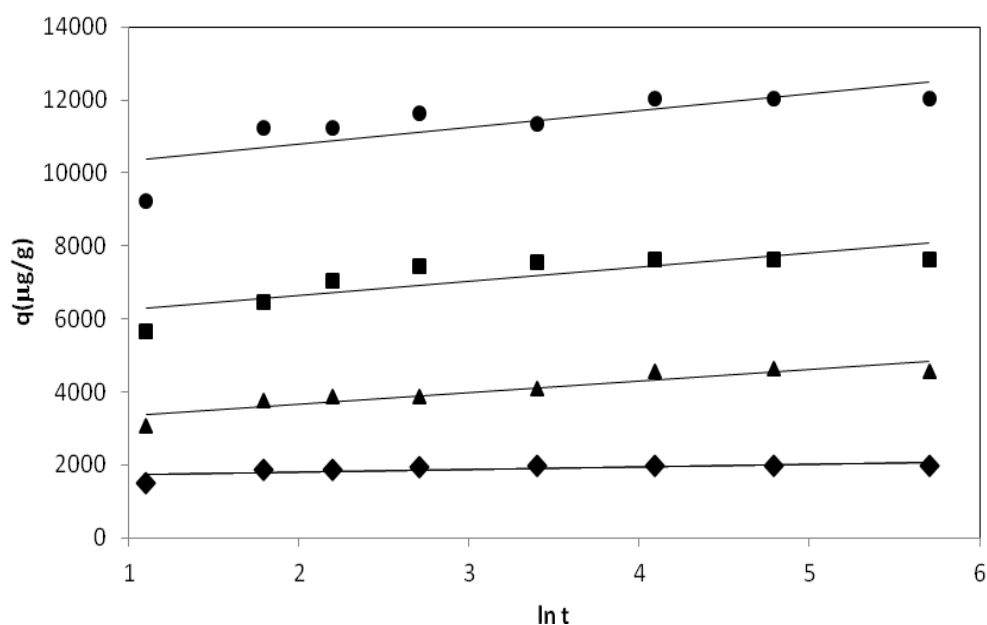
◆ C₀=350 µg/dm³; ■ C₀=450 µg/dm³; ▲ C₀=550 µg/dm³; ● C₀=650 µg/dm³;



Слика 34. Кинетика на атсорпција според моделот на Елович (Elovich) за Ni(II) јони

Figure 34. Elovic kinetic model of adsorption for Ni (II) ions

◆ C₀=350 µg/dm³; ■ C₀=450 µg/dm³; ▲ C₀=550 µg/dm³; ● C₀=650 µg/dm³;



Слика 35. Кинетика на адсорпција според моделот на Елович (Elovich) за Cr(VI) јони

Figure 35. Elovich kinetic model of adsorption for Cr (VI) ions

◆ $C_0=350 \mu\text{g/dm}^3$; ■ $C_0=450 \mu\text{g/dm}^3$; ▲ $C_0=550 \mu\text{g/dm}^3$; ● $C_0=650 \mu\text{g/dm}^3$;

Во табелите 13, 14 и 15 се дадени параметрите од моделот на Elovich за системите метални јони-природен зеолит.

Табела 13. Параметри добиени за моделот на Елович (Elovich) за системот Co(II) јони-природен зеолит

Table 13. Parameters for the Elovich kinetic model of adsorption for the system Co(II) ions - natural zeolite

Co(II)-Elovich			
Co ($\mu\text{g/dm}^3$)	α ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R^2
350	4.465	0.00467	0.975
450	4.484	0.0247	0.871
550	4.635	0.0261	0.859
650	21.774	0.02622	0.946

Табела 14. Параметри добиени за моделот на Елович (Elovich) за системот Ni(II) јони-природен зеолит

Table 14. Parameters for the Elovic kinetic model of adsorption for the system Ni(II) ions - natural zeolite

Ni(II)-Elovich			
Ni ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	α ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R^2
350	1.034	0.00967	0.618
450	1.042	0.015	0.686
550	1.138	0.0232	0.856
650	12.023	0.2	0.545

Табела 15. Параметри добиени за моделот на Елович (Elovich) за системот Cr(VI) јони-природен зеолит

Table 15. Parameters for the Elovic kinetic model of adsorption for the system Cr(VI) ions - natural zeolite

Cr(IV)-Elovich			
Cr ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	α ($\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R^2
350	$8,237 \cdot 10^{10}$	0,0216	0,6184
450	$3,22 \cdot 10^9$	0,013955	0,6863
550	$2,125 \cdot 10^7$	0,008	0.8566
650	$1,491 \cdot 10^{11}$	0,0131	0.5454

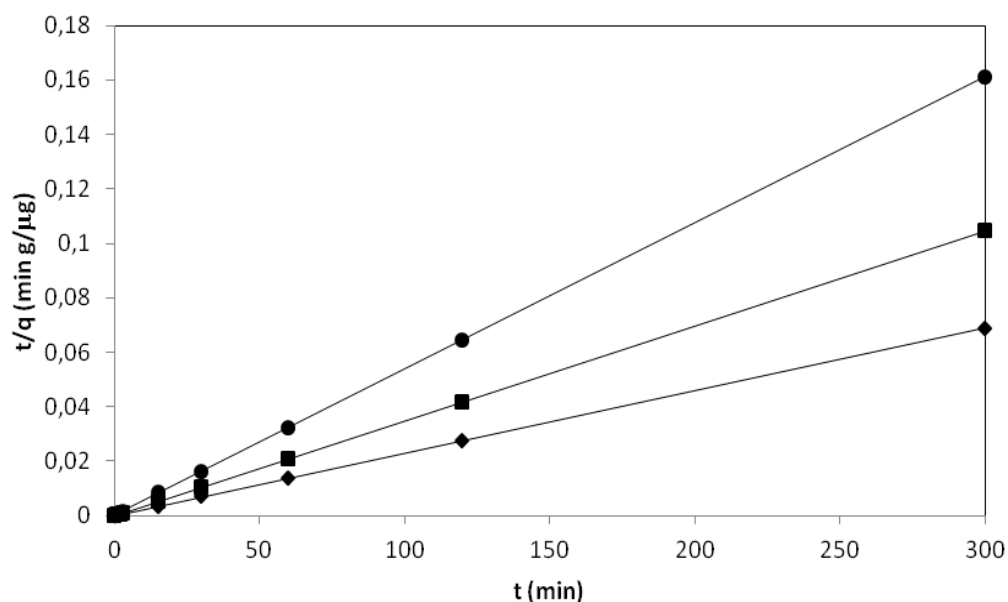
Од податоците во табелите 13, 14 и 15 може да се види дека со моделот на Елович (Elovich) не може баш најдобро да се опише кинетиката на адсорпција за системите метални јони-природен зеолит, што може да се види од коефициентот на корелација кој има вредности од 0.54 до 0.85. Овој коефициент на корелација е многу помал од коефициентот на корелација за кинетиката од псевдо-втор ред за системите метални јони-природен зеолит.

5.5.3. Моделирање со модел на псевдо-втор ред на реакција во зависност од масата на адсорбентот

На сликите 36, 38 и 40 се прикажани резултатите од моделирањето на системот Co(II) јони-природен зеолит, Ni(II) јони-природен зеолит и Cr(VI) јони-природен зеолит при различна маса на адсорбент и константни останати работни услови ($T=22^\circ\text{C}$, волумен на раствор $V=2 \text{ dm}^3$, брзина на мешање $n=400 \text{ rpm}$, $\text{pH}=6$ и почетна концентрација на адсорбат во растворот $\text{Co}=450 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), користејќи го моделот на реакција од псевдо-втор ред. За

сите системи метален јон-природен зеолит моделирањето на кинетичките криви се прави со софтверот MATLAB (Curve fitting toolbox).

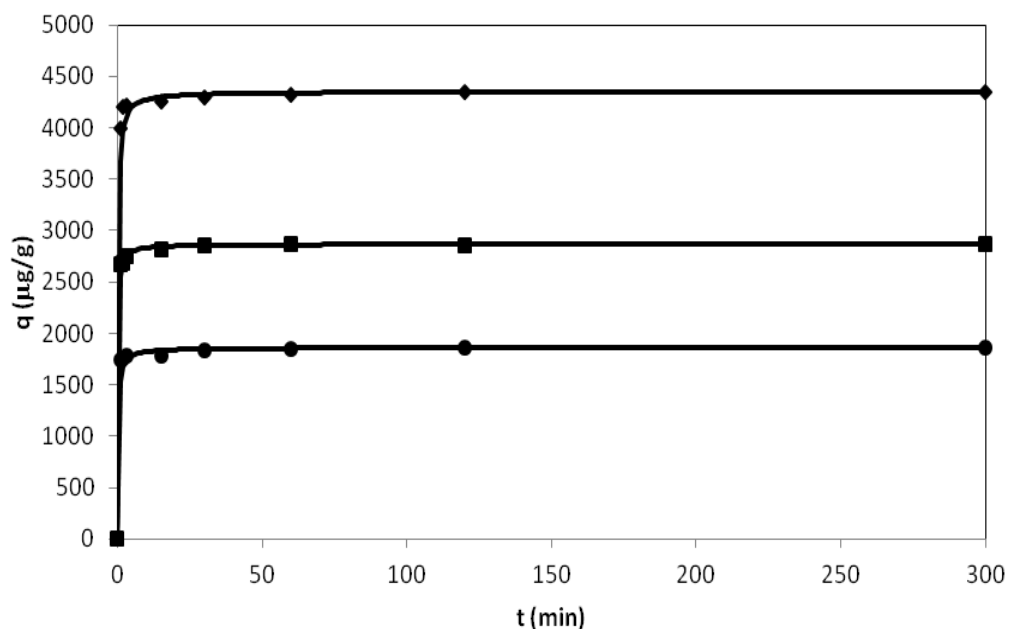
Споредба на експериментално добиените податоци за количината на адсорбирани метални јони: Co(II) јони, Ni(II) јони и Cr(VI) јони со податоците добиени според псевдо-втор ред се прикажани на сликите 37, 39 и 41.



Слика 36. Кинетика на адсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Co(II) јони

Figure 36. Pseudo second-order model for Co(II) ions adsorption

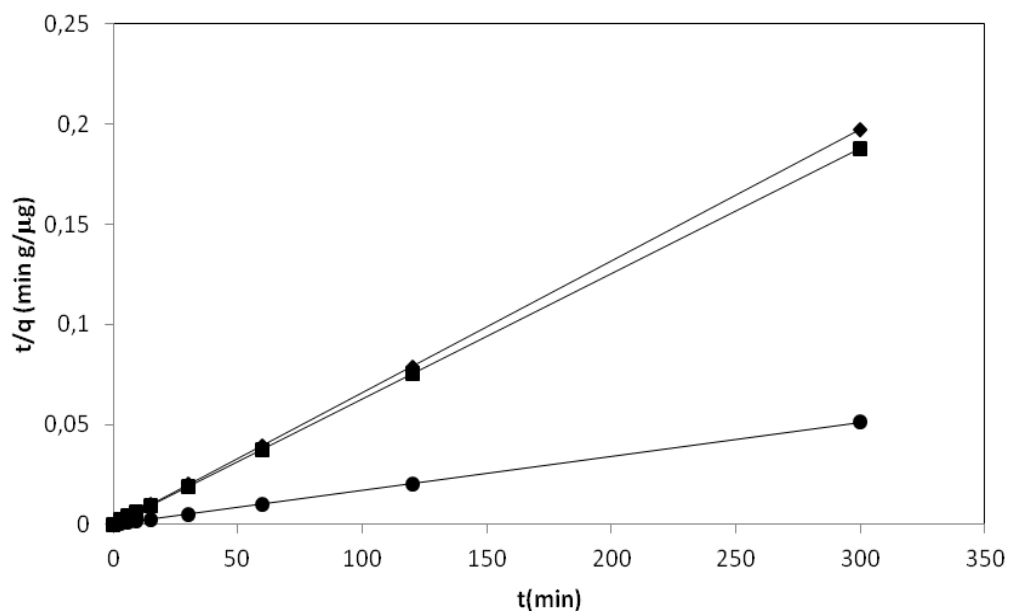
◆ m=0,2 g; ■ m=0,3 g; ● m=0,5g;



Слика 37. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за атсорпција за Co(II) јони

Figure 37. Comparison of experimental and modeled data for the adsorption of Co (II) ions

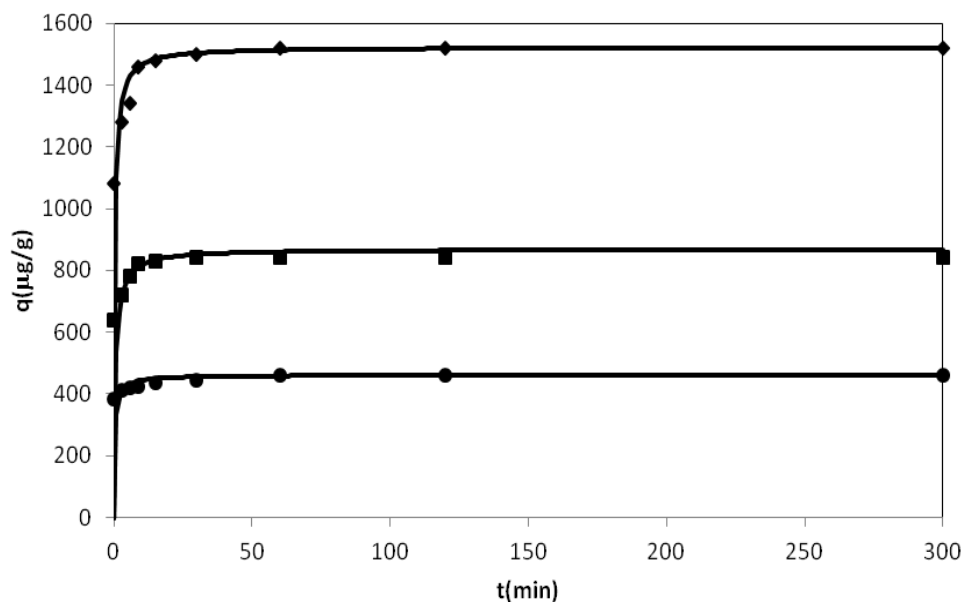
◆ m=0,2 g; ■ m=0,3 g; ● m=0,5g;



Слика 38. Кинетика на атсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Ni(II) јони

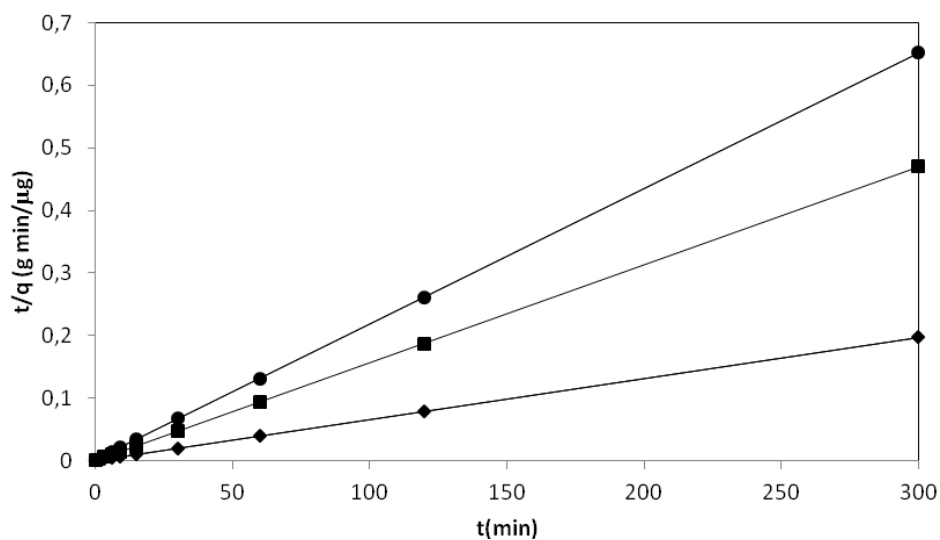
Figure 38. Pseudo second-order model for Ni(II) ions adsorption

◆ m=0,5 g; ■ m=1 g; ● m=2 g;



Слика 39. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за
атсорпција за Ni(II) јони
Figure 39. Comparison of experimental and modeled data for the adsorption of
Ni (II) ions

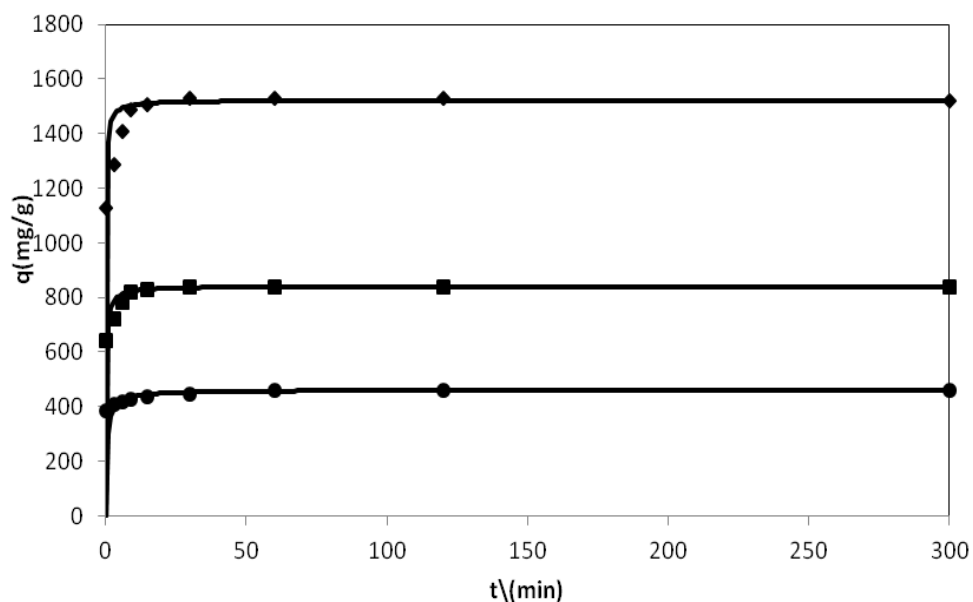
◆ m=0,5 g; ■ m=1 g; ● m=2 g;



Слика 40. Кинетика на атсорпција според моделот на псевдо-втор ред за
Cr(VI) јони

Figure 40. Pseudo second-order model for Cr(VI) ions adsorption

◆ m=0,25 g; ■ m=0,5 g; ● m=1 g;



Слика 41. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за атсорпција за Cr(VI) јони

Figure 41. Comparison of experimental and modeled data for the adsorption of Cr (VI) ions

◆ m=0,25 g; ■ m=0,5 g; ● m=1 g;

Вредностите за константата на атсорпција за реакција од псевдо-втор ред за системите метални јони - природен зеолит се дадени во табелите 16, 17 и 18.

Табела 16. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Co(II) јони

Table 16. Values of the rate constant for pseudo second-order reaction for Co(II) ions

Co(II)	Псевдо-втор ред на реакција	
m (g)	R ²	k (g·μg ⁻¹ min ⁻¹)
0,2	0.999	0,763·10 ⁻⁵
0,3	0.999	5,43·10 ⁻⁵
0,5	0.999	15,65·10 ⁻⁵

Табела 17. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Ni(II) јони

Table 17. Values of the rate constant for pseudo second-order reaction for Ni(II) ions

Ni(II)	Псевдо-втор ред на реакција	
m (g)	R ²	k (g·μg ⁻¹ min ⁻¹)
0,5	0.999	9,6·10 ⁻⁵
1,0	0.999	23,92·10 ⁻⁵
2,0	0.999	32,6·10 ⁻⁵

Табела 18. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Cr(VI) јони

Table 18. Values of the rate constant for pseudo second-order reaction for Cr(VI) ions

Cr(VI)	Псевдо-втор ред на реакција	
m (g)	R ²	k (g·μg ⁻¹ min ⁻¹)
0,25	0.999	0,7741·10 ⁻⁵
0,5	0.999	5,209·10 ⁻⁵
0,1	0.999	59,07·10 ⁻⁵

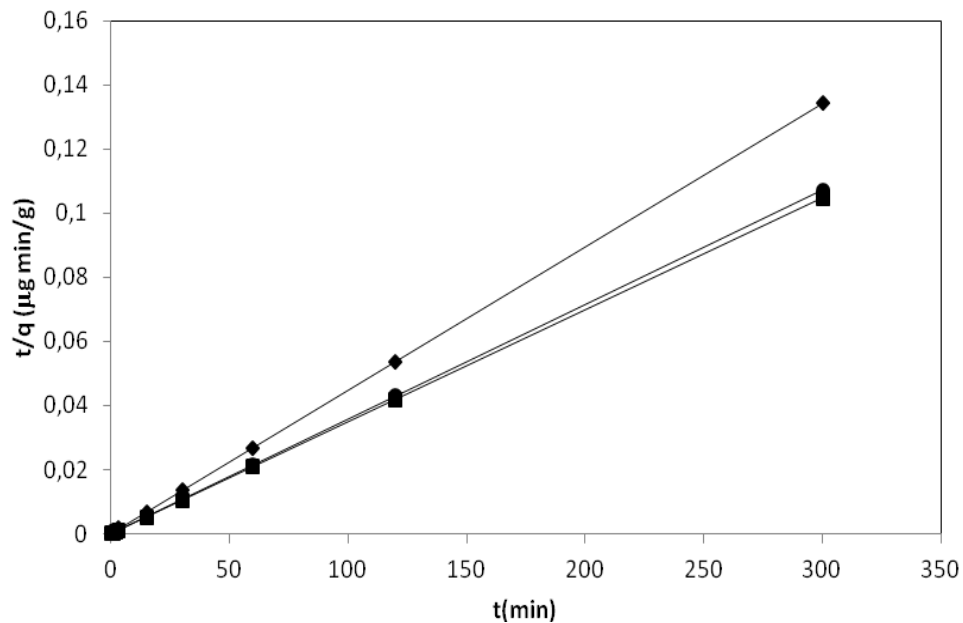
Од табелите 16, 17 и 18 може да се види дека со зголемување на масата на атсорбентот, константата на брзината за псевдо-втор ред се зголемува.

5.5.4. Моделирање со модел на псевдо-втор ред на реакција во зависност од pH вредноста на растворот

На сликите 42, 44 и 46 се прикажани резултатите од моделирањето на системот Co(II) јони-природен зеолит, Ni(II) јони-природен зеолит и Cr(VI) јони - природен зеолит при различна pH вредност на растворот и константни останати работни услови (T=22°C, волумен на раствор V=2 dm³, брзина на мешање n=400 rpm, почетна концентрација на атсорбат во растворот Co=450μg/dm³, маса на атсорбент за испитувањата на Co(II) јони 0.3 g, за Ni(II) јони 1.0 g и за Cr(II) јони 0.5 g, користејќи го моделот на реакција од псевдо-втор ред. За сите системи метален јон - природен зеолит

моделирањето на кинетичките криви се прави со софтверот MATLAB (Curve fitting toolbox).

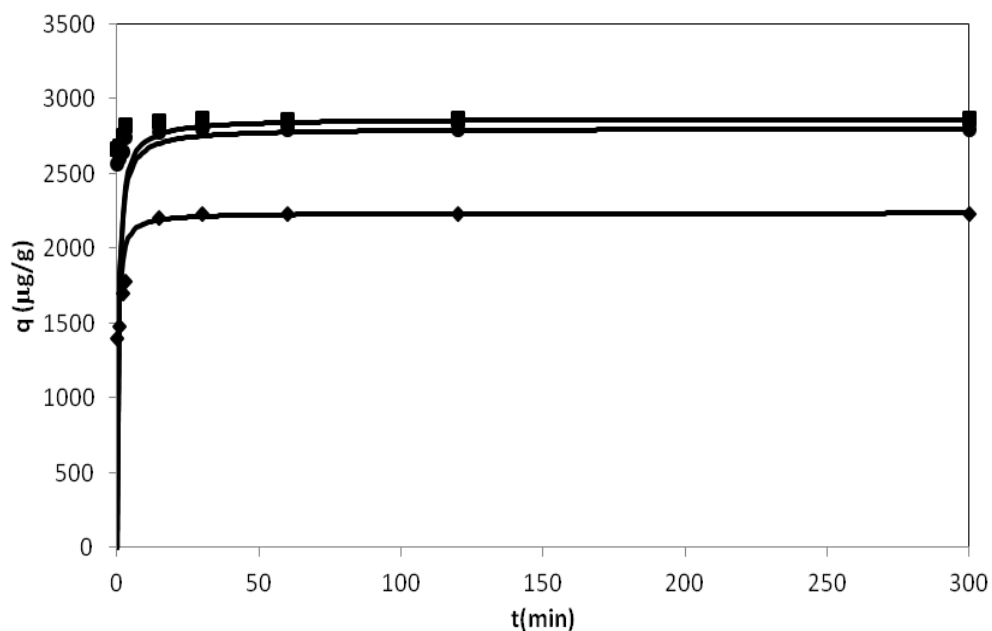
Споредба на експериментално добиените податоци за количината на адсорбирани метални јони: Co(II) јони, Ni(II) јони и Cr(VI) јони со податоците добиени според псевдо-втор ред се прикажани на сликите 43, 45 и 47.



Слика 42. Кинетика на адсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Co(II) јони

Figure 42. Pseudo second-order model for Co(II) ions adsorption

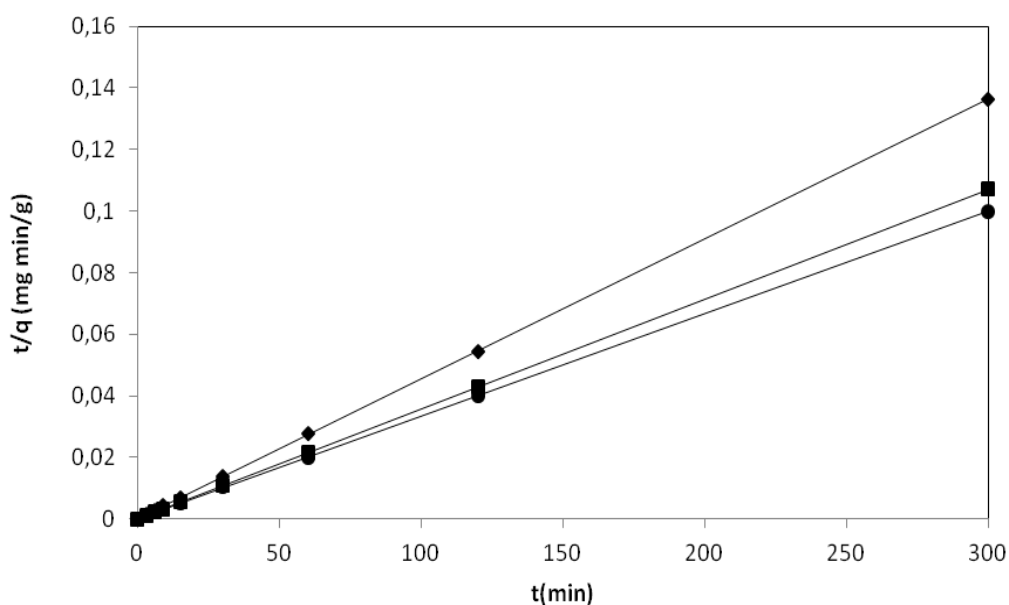
◆ pH=4; ■ pH=6 ● pH=8;



Слика 43. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за атсорпција за Co(II) јони

Figure 43. Comparison of experimental and modeled data for the adsorption of Co (II) ions

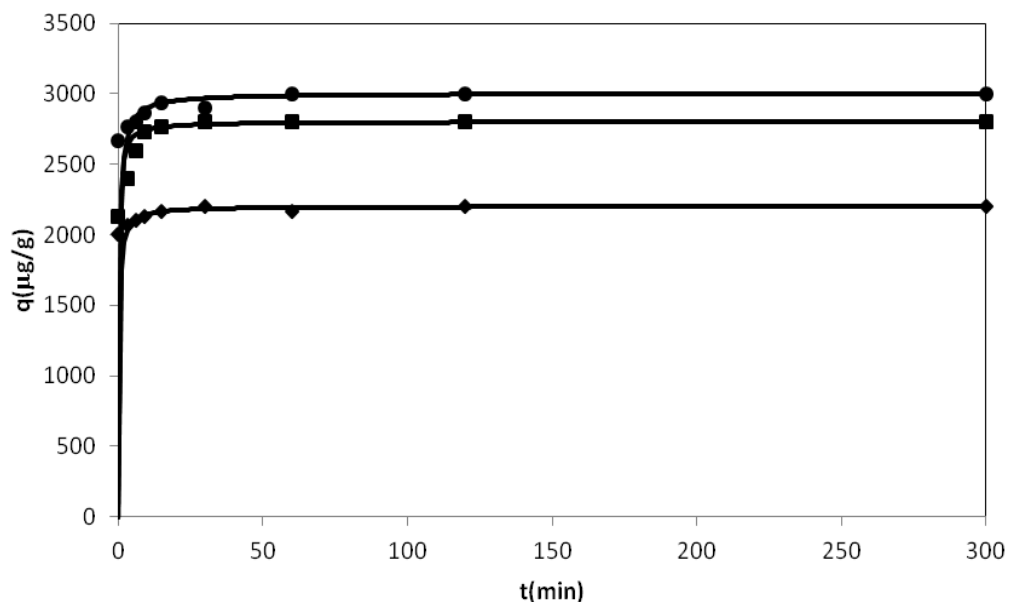
◆ pH=4; ■ pH=6; ● pH=8



Слика 44. Кинетика на атсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Ni(II) јони

Figure 44. Pseudo second-order model for Ni(II) ions adsorption

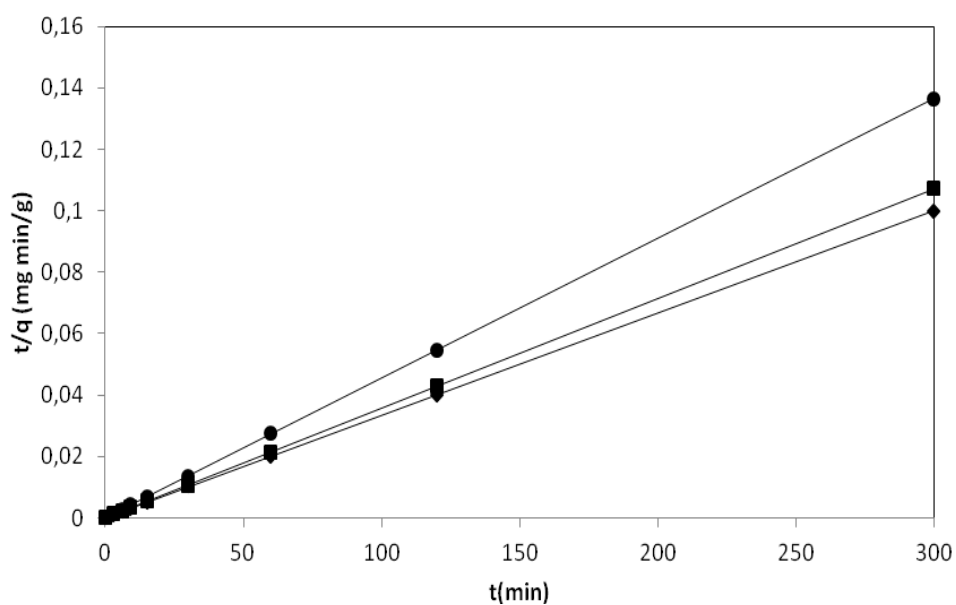
◆ pH=4; ■ pH=6; ● pH=8



Слика 45. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за атсорпција за Ni(II) јони

Figure 45. Comparison of experimental and modeled data for adsorption of Ni (II)

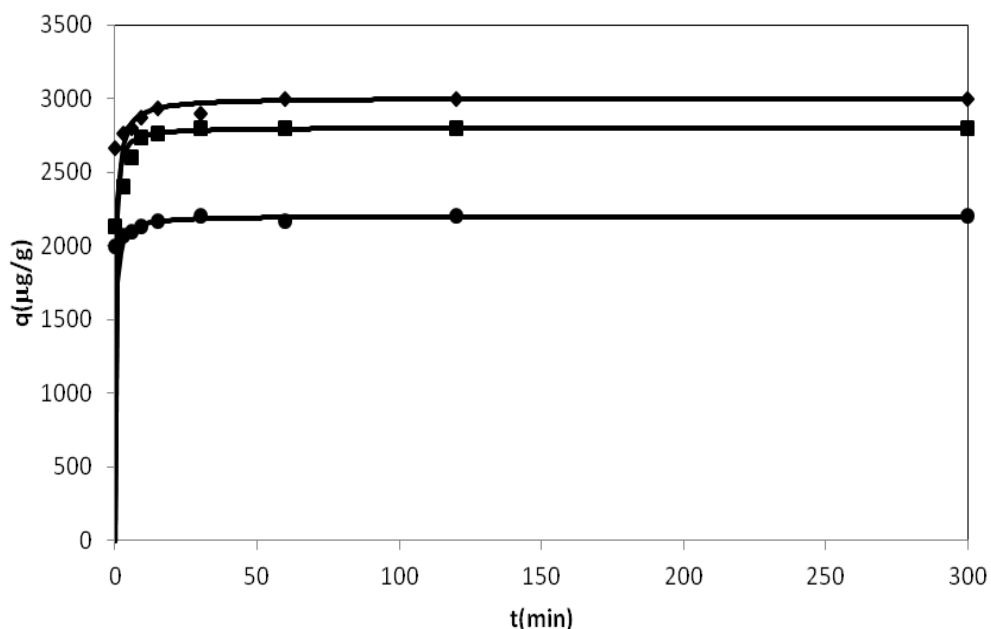
◆ pH=4; ■ pH=6; ● pH=8



Слика 46. Кинетика на атсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Cr(VI) јони

Figure 46. Pseudo second-order model for Cr(VI) ions adsorption

◆ pH=4; ■ pH=6; ● pH=8;



Слика 47. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за
атсорпција за Cr(VI) јони

Figure 47. Comparison of experimental and modeled data for the adsorption of
Cr (VI) ions

◆ pH=4; ■ pH=6; ● pH=8

Вредностите за константата на атсорпција за реакција од псевдо-втор
ред за системите метални јони - природен зеолит се дадени во табелите 19,
20 и 21.

Табела 19. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор
ред за Co(II) јони

Table 19. Values of the rate constant for pseudo second-order reaction for
Co(II) ions

Co(II)	Псевдо-втор ред на реакција	
pH (g)	R^2	$k \text{ (g} \cdot \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$
4	0.999	$0,32645 \cdot 10^{-4}$
6	0.999	$1,12236 \cdot 10^{-4}$
8	0.999	$1,55 \cdot 10^{-4}$

Табела 20. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Ni(II) јони

Table 20. Values of the rate constant for pseudo second-order reaction for Ni(II) ions

Ni(II)	Псевдо-втор ред на реакција	
pH (g)	R ²	k (g·μg ⁻¹ min ⁻¹)
4	0.999	0,29254·10 ⁻⁴
6	0.999	1,5623·10 ⁻⁴
8	0.999	1,62965·10 ⁻⁴

Табела 21. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Cr(VI) јони

Table 21. Values of the rate constant for pseudo second-order reaction for Cr(VI) ions

Cr(VI)	Псевдо-втор ред на реакција	
pH (g)	R ²	k (g·μg ⁻¹ min ⁻¹)
4	0.999	2, 4296·10 ⁻⁴
6	0.999	1,22·10 ⁻⁴
8	0.999	0,351·10 ⁻⁴

Од табелите 19, 20 и 21 може да се види дека за системите Co(II) јони и Ni(II) јони со зголемување на pH на растворот од pH=4 до вредност на pH=8 брзинската константа за псевдо-втор ред се зголемува. За системот Cr(VI) јони-природен зеолит со наголемување на pH на растворот од pH=4 до вредност на pH=8, брзинската константа за псевдо-втор ред се намалува.

Од сликите 43, 45 и 47 може да се види дека најголем скок за отстранување на концентрацијата на металните јони во растворот има при промена на од pH 4 до pH 6 за системите Co(II) јони и Ni(II) јони. Многу мала е промената на концентрацијата на метални јони за вредности на pH во растворот од 6 до 8. Тоа значи дека не мора да се работи во алкална средина поради одржувањето на pH на растворот на вредност 8, што ќе доведе до дополнителни трошоци за додавање на некоја база во атсорбатот.

За системот Cr(VI) јони-природен зеолит може да се види дека најголем скок за отстранување на концентрацијата на металните јони во

растворот има при промена на pH од 6 до 8. Многу мала е промената на концентрацијата на метални јони за вредности на pH во растворот од 4 до 6.

Од сето ова може да се заклучи дека pH на растворот (атсорбатот) за отстранување на Co(II) и Ni(II) јони од загадени води може да се одржува на вредност 6, додека за системот Cr(VI) јони pH на растворот (атсорбатот) треба да се одржува на вредност 4, што ќе доведе до дополнителни трошоци за додавање на киселина во растворот. Ова е посебно важно за кисели индустриски отпадни води, како што се водите од руднички јами, при што од особена важноста е да се потенцира фактот дека овој токсичен метал Cr(VI) се отстранува во облик на хромати.

5.6. Споредбена анализа на ефикасноста на атсорпцијата

Врз основа на резултатите од истражувањата за влијанието на почетната концентрација на атсорбатот, pH вредноста на растворот и масата на атсорбентот направена е споредбена анализа на постигнатиот процент на отстранување на присутните јони при различни работни услови.

Процентот на отстранување на јони на кобалт, никел и хром по 3 часа при различни почетни концентрации на метални јони во растворот е прикажан во табела 22.

Табела 22. Процент на отстранување при различна почетна концентрација на метални јони во растворот

Table 22. The percentage of removal of metal ions at different initial concentration of metal ions

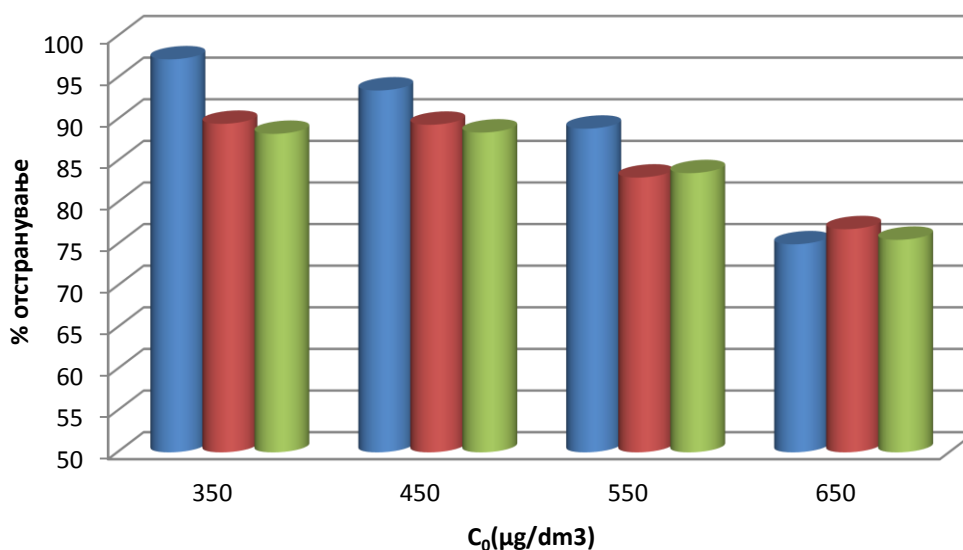
Почетна концентрација ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	Процент на отстранување		
	Co(II)	Ni(II)	Cr(VI)
350	97.222	89.473	88.269
450	93.478	89.361	88.425
550	88.888	83.018	83.546
650	75,000	76.811	75.535

Од податоците може да се види дека со зголемување на почетната концентрација на испитуваните метални јони во растворот, процентот на

нивно отстранување се намалува. Ова намалување е најизразено при зголемувањето на почетната концентрација од 550 на 650 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Гледано по метални јони може да се констатира дека при почетна концентрација од 350 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ и 450 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ најголем процент на отстранување природниот зеолит покажува за Co(II) јони, потоа за Ni(II) јони, а најмалку за Cr(VI) јони. При концентрација од 550 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ процентот на отстранување е најголем кај кобалтот, а хромот е за нијанса пред никелот. При највисоката концентрација, во рамките на истражувањата, процентот на отстранување е највисок за јоните на никел, следува хромот и најнизок е за кобалтните јони. Најголема ефикасност на отстранување, во рамките на испитувањата, е постигната за Co(II) јони при почетна концентрација од 350 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ и истата достигнува до 97.22%.

Споредбата на процентот на отстранување во однос на почетната концентрација за испитуваните метални јони во растворот е прикажана и на слика 48.



Слика 48. Споредба на процентот на отстранување во однос на почетната концентрација за системите Co(II) - природен зеолит, Ni(II) јони - природен зеолит и Cr(VI) - природен зеолит

Figure 48. Comparison of the percentage of removal in terms of initial concentration for the systems Co(II) - natural zeolite, Ni(II) - natural zeolite, Cr(VI) - natural zeolite

За да се направи споредба на процентот на отстранети јони за различните метални јони во зависност од рН вредноста на растворот, во табела 23 се прикажани добиените резултати за поединечните јони при рН на растворот 4, 6 и 8.

Табела 23. Процент на отстранување на метални јони во зависност од рН вредноста на растворот

Table 23. The percentage of metal ions removal at different pH of the solution

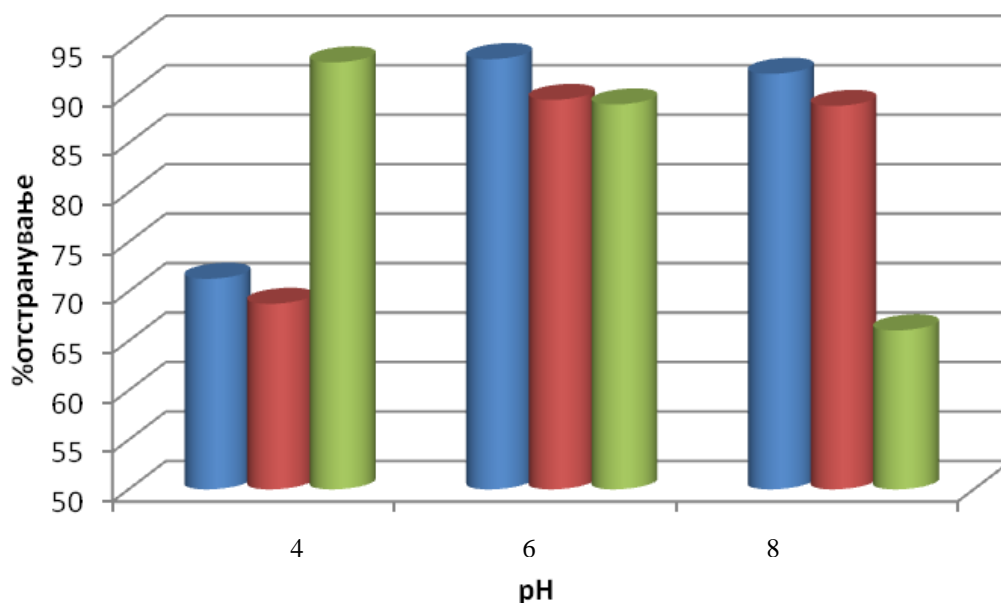
pH	Процент на отстранување		
	Co(II)	Ni(II)	Cr(VI)
4	71,276	68,75	93,15
6	93,478	89.36	88,42
8	92,322	88,75	66,06

Од табела 23 може да се види дека за рН=6 и рН=8 најголем процент на отстранување на природниот зеолит има за Co(II) јоните, потоа за Ni(II) јони и најмал процент на отстранување има за Cr(VI) јони. За рН=4 случајот е малку поразличен. Односно, најголем процент на отстранување природниот зеолит има за системот Cr(VI), па следи Co(II) и најмал процент на отстранување има за Ni(II) јоните.

Овој податок нè наведува на заклучок дека природниот зеолит може да биде успешно искористен и за кисели отпадни води. Ni(II) и Co(II) најдобро се отстрануваат во слабо кисело подрачје при рН = 6, затоа што при пониски рН вредности од 6 доаѓа до протонирање односно генерирање на H^+ јони кои се поподвижни од овие метални јони. За разлика од нив Cr(VI) најдобро се отстранува под точка на нулта на електризирање на материјалот (PZC) и затоа истиот во форма на хромат најдобро се елиминира на рН = 4. Сите овие метални јони во алкално рН подрачје градат метастабилни хидроксиди што рефлектира со намалување на нивна почетна концентрација, што делува неповолно врз процесот на отстранување.

Од сето ова може да се заклучи дека за најголемо отстранување на Co(II) и Ni(II) јоните, рН на растворот (атсорбатот) треба да се одржува на вредност 6, додека ако е пожелно најголемо отстранување на Cr(VI) јоните од водениот раствор, тогаш треба да се работи во водени раствори со рН=4.

Споредбата на процентот на отстранување на металните јони во зависност од рН на растворот е прикажана и на слика 49.



Слика 49. Споредба на процентот на отстранување во зависност од рН за Co(II) , Ni(II) и Cr(VI) јони

Figure 49. Comparison of the percentage of removal in terms of the pH of the solution for Co(II) , Ni(II) and Cr(VI) ions

Споредба на процентот на отстранување во зависност од масата на атсорбентот за испитуваните метални јони не може да прикажеме, бидејќи истражувањата за одредување на влијанието на овој фактор, за испитуваните метални јони, се вршени при различна маса на атсорбентот за секој поединечен метал.

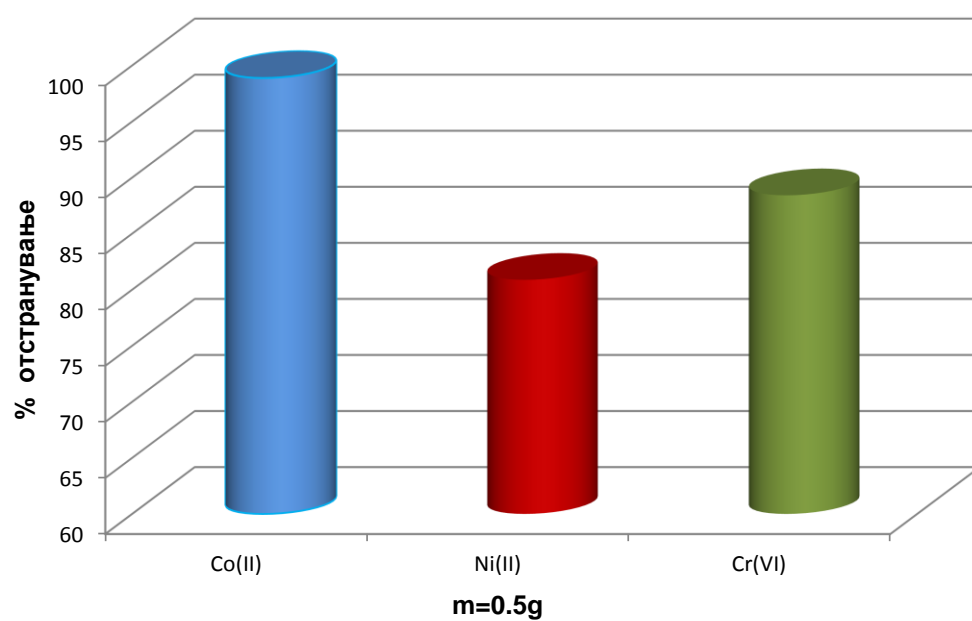
Во табела 24 е даден процентот на отстранување на метални јони за време од 3 часа, при различна маса на атсорбент.

Табела 24. Процент на отстранување на метални јони при различна маса на адсорбент

Table 24. The percentage of removal of metal ions for different amount of adsorbent

Маса на адсорбент (g)	Процент на отстранување на метални јони		
	Co(II)	Ni(II)	Cr(VI)
0.2	90.60		
0.3	93.48		
0.5	98.88		
0.5		80.88	
1		89.36	
2		95.80	
0.25			82.15
0.5			88.42
1			93.30

Од податоците во табела 24 и од слика 50 може да се направи споредба за процентот на отстранети јони на кобалт, никел и хром при исти работни услови т.е. при иста маса на адсорбент ($m=0,5$ g). Притоа може да се констатира дека најголем процент на отстранување има за Co(II), потоа Cr(VI) и најмал процент на отстранување има за Ni(II) јони.



Слика 50. Споредба на процентот на отстранување за маса=0,5 g на
атсорбентот за Co(II), Ni(II) и Cr(VI)

Figure 50. Comparison of the percentage of removal of Co(II), Ni(II) and Cr(VI)
ions using the amount of adsorbent of 0.5 g

5.7. Регенерација на користениот природен зеолит при отстранување на Co(II), Ni(II) и Cr(VI) јони

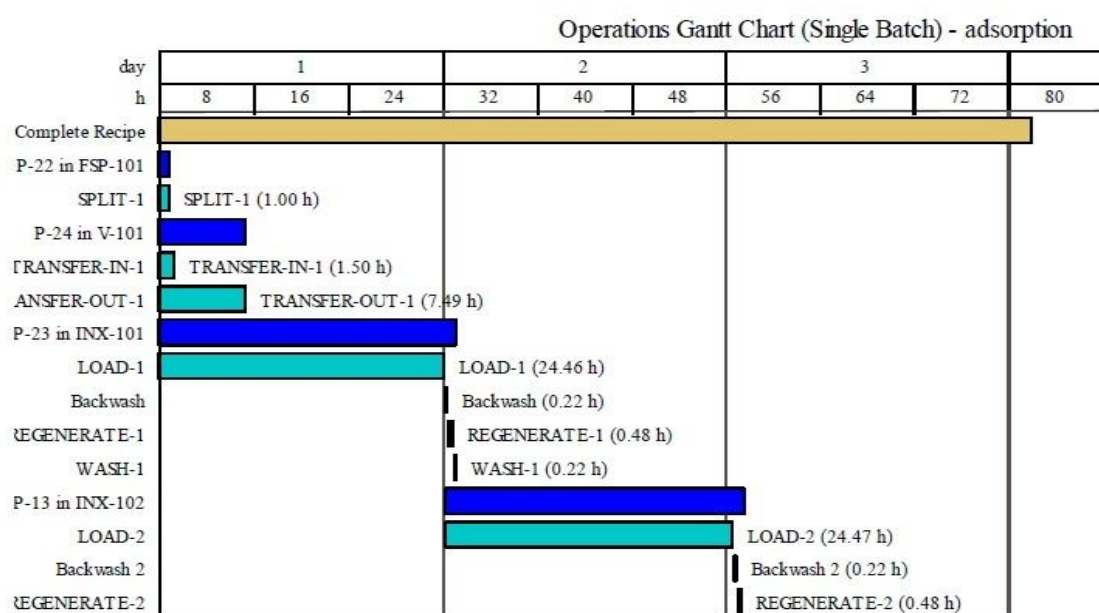
Врз база на фактот што природниот зеолит (клиноптилолит) како лесно достапна и во немодифицирана форма применлива е за отстранување на јони од тешки метали Co(II), Ni(II) и Cr(VI), направени се испитувања за одредување на можноста за регенерација и повторна примена на истиот. Процесот на регенерација во нашите испитувања е изведувач по пат на јонска измена. Регенерацијата е изведувана на веќе добиените Co(II), Ni(II) и Cr(VI) форми на природен зеолит (клиноптилолит), односно на сорбираните талози по извршената адсорпција при претходно дефинирани оптимални услови. По сушењето на 105°C за време од 5 часа добиените талози се користени за регенерација во шаржни лабораториски услови. Регенерацијата е изведувана во стаклен реактор од 2 dm³ при истата температура и режим на мешање како кај адсорпцијата на одделни јони за време од 10 часа. Како средства за регенерација се користени водени раствори на KCl со концентрација во опсег од 1-3 mol/dm³ и воден раствор на NaCl со концентрација од 1-2 mol/dm³. Изборот на овие две средства за регенерација по пат на јонска измена е направен врз база на добиената хемиска анализа на испитуваниот природен зеолит.

Врз база на прелиминарните истражувања е утврдено дека најдобро средство за регенерација на ваквите форми на зеолит е воден раствор на KCl со концентрација 3.0 mol/dm³ за време од 10 часа при собна температура и брзина на мешање 400 rpm. Вака добиениот регенериран адсорбент по сушење повторно е искористен за адсорпција на јоните.

Процесот на отстранување на вака регенерираниот адсорбент изнесува околу 98,2% во однос на процентот на природниот зеолит (клиноптилолит) по шесткратно искористување.

По ова започнува да опаѓа адсорпционата моќ на регенерираниот зеолит во однос на Co(II) и Ni(II). Тоа значи дека ваквиот зеолит доколку се користи во колони во континуирани услови најдобро е да се употребува серија од три колони за да може една од колоните по шест циклуса на оптоварување и искористување да биде заменета со свеж адсорбент. За разлика од овие два јона за регенерација на зеолитот оптоварен со Cr(VI) е утврдено дека најдобро средство за регенерација е воден раствор на NaCl со

концентрација 2 mol/dm^3 при собна работна темепература и брзина на мешање од 400 rpm за време од 10 часа. За разлика од Co(II) и Ni(II), Cr(VI) најчесто се атсорбира во облик на хромат и тоа во подрачјето под точката на PZC односно во кисело подрачје од 4 до 6 материјалот покажува процент на отстранување околу 95% во однос на суровиот природен зеолит и истиот може да се користи за максимално 4 циклуса. Врз база на ова за овој систем може да се заклучи дека најдобро е да се користат три колони, при што по четири циклуса првата колона би се испразнила и наполнила со свеж природен зеолит (клиноптилолит). Распоредот на операциите за еден таков симулиран систем со три колони изработен во процесниот симулатор SuperPro Designer е прикажан на слика 51.



Слика 51. Симулационен дијаграм за систем од три колони исполнети со клиноптилолит

Figure 51. Simulation diagram for a system of three columns filled with clinoptilolite

6. ЗАКЛУЧОК

Целта на оваа докторска дисертација беше да се продлабочат знаењата за отстранување на токсични компоненти, како што се: никел, кобалт и хром, од водени раствори со примена на природен зеолит. Во рамките на трудот се извршени анализи за карактеризација на природниот зеолит, одредување на максималниот капацитет на атсорпција, како и зависноста на степенот на атсорпција од неколку значајни работни услови.

Врз база на презентираниите и анализираните резултати и соодветните дискусии може да се дадат следните заклучоци:

Природниот зеолит (клиноптилолит) со потекло од Карџали, Р. Бугарија, во рамките на овој научноистражувачки труд ефикасно е применет за отстранување на тешките метали Co(II) , Ni(II) и Cr(VI) од водени раствори со различни почетни концентрации.

Природниот зеолит со присуство околу 95% клиноптилолит претставува лесно достапна сировина со ниска цена на чинење и истата без дополнителни обработки и модификации успешно може да се користи за елиминација на токсични полутанти од водени раствори.

За карактеризација на користениот атсорбент се направени класична хемиска анализа, термогравиметриска анализа (DTA, TG и DTG), XRD и XRF анализа, FTIR анализа, SEM анализа и определување на специфична површина по BET со атсорпција на азот.

Од аспект на физичките карактеристики, густината на овој порозен материјал во хидратизирана форма изнесува 2.18 g/cm^3 , а додека во дехидратизирана форма изнесува 1.8 g/cm^3 . Ова укажува на фактот дека се работи за порозен материјал со дефиниран волумен на пори од приближно $0.34 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O/cm}^3$ минерал.

Врз база на анализите е потврдено дека се работи за нанопорозна алумосиликатна материја со дефинирана кристална решетка и присуство на слободна и хемиски врзана вода.

Од испитувањата на хемиската рамнотежа е определен максималниот капацитет на атсорпција на клиноптилолитот за отстранување на јони на кобалт (Co II), никел (Ni II) и хром (Cr VI) и истиот изнесува 3.69 mg/g за Co(II) , 3.51 mg/g за Ni(II) и 2.25 mg/g за Cr(VI) . Според овие вредности добиена е следната селективната серија: $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cr(VI)}$.

Експериментално добиените резултати се искористени за моделирање на рамнотежата на процесот на адсорпција преку имплементација на неколку адсорпциони изотерми, со примена на софтверскиот пакет MATLAB. За студирање на адсорпционата рамнотежата на системите Co(II), Ni(II) и Cr(VI) со природен зеолит применети се следниве адсорпциони изотерми: Ленгмир (Langmuir), Фројндлих (Freundlich), Ленгмир-Фројндлих (Langmuir-Freundlich) и Ридлич-Петерсон (Redlich-Peterson). Најдобри резултати за системот Co(II) – природен зеолит се добиени со примена на Ленгмир-Фројндлих (Langmuir-Freundlich) адсорпциона изотерма, за системот Ni(II) – природен зеолит со примена на Ленгмир-Фројндлих (Langmuir-Freundlich) адсорпциона изотерма и за системот Cr(VI) - природен зеолит со примена на Ленгмирова (Langmuir) адсорпциона изотерма.

Во текот на истражувањата е испитувано влијанието на работните параметри: почетна концентрација на адсорбатот (350-650 $\mu\text{g/l}$), време на адсорпција (1-300 min), pH вредност (4-8), количина на адсорбент (0.2-2 g). За квантитативно следење на динамиката на испитуваните системи, во однос на присуството на тешки метали во моделните раствори, користена е атомско-адсорпционо-спектрофотометриска (AAS) метода и UV/Vis анализа, со примена на 1.5 дифенилкарбазит како стандардизирана метода, спектрофотометриски е определуван вкупниот Cr (VI).

Според добиените податоци од извршените експерименти за отстранување на јони на кобалт, никел и хром може да се заклучи дека со порастот на концентрацијата на јони во растворот се зголемува адсорбираната количина на метални јони во адсорбентот при рамнотежа. Ова, главно, се должи на фактот дека при високи концентрации на метал постои поголем градиент и со тоа се обезбедува потребната движечка сила за металните јони да си го променат местото со разменливите катјони од површината и од внатрешните микropори на природниот зеолит. Сепак, овој тренд на зголемување е валиден сè до точката во која се постигнува максималниот капацитет на примерокот од природен зеолит за соодветните тешки метал, тоа е неговата сатурациона точка.

Со зголемување на почетната концентрација од 350 до 650 $\mu\text{g/l}$, процентот на адсорпција за кобалтни јони се намалува од околу 97% до 75%, за јони на никел од 89% до 76% и за јони на хром од 88% до 75%.

Влијанието на масата на атсорбент врз кинетиката на атсорпциониот процес за јони на кобалт е испитувано во опсег од 0.2 до 0.5 g, за јони на никел во опсег од 0.5-2 g, и за јони на хром во опсег од 0.25-1 g. Резултатите покажаа дека со зголемување на масата на атсорбентот расте процентот на атсорбирано количество метални јони, но се намалува атсорбираното количество на метални јони врз единица маса од атсорбентот, бидејќи зголемената маса на атсорбент овозможува повеќе достапни места за атсорпција.

Влијанието на почетната pH вредност врз процесот на отстранување на тешките метали Co(II), Ni(II) и Cr(VI) со природен зеолит е испитувано во подрачјето на pH од 4 до 8. За системите Co(II), Ni(II) – природен зеолит највисоки проценти на отстранување се добиени при pH = 6, додека за системот Cr(VI) – природен зеолит при pH = 4. Овој податок не наведува на заклучок дека природниот зеолит може да биде успешно искористен и за кисели отпадни води, како што е случајот со индустриски отпадни води. Ni(II) и Co(II) најдобро се отстрануваат во слабо кисело подрачје при pH = 6, затоа што при пониски pH вредности од 6 доаѓа до протонирање односно генерирање на H⁺ јони кои се по подвижни од овие метални јони. За разлика од нив Cr(VI) најдобро се отстранува под точка на нулта на електризирање на материјалот (PZC) и затоа истиот во форма на хромат најдобро се елиминира на pH = 4. Сите овие метални јони во алкално pH подрачје градат метастабилни хидроксиди што рефлектира со намалување на нивна почетна концентрација, што делува неповолно врз процесот на отстранување.

Во насока на дефинирање на кинетиката на сите испитувани системи одделно, применети се повеќе модели за испитување на кинетиката на атсорпција: модел на реакција од I и II ред, модел на реакција од псевдо-прв и псевдо-втор ред, и модел на Елович (Elovich). Единствено моделите од псевдо-втор ред и моделот на Елович (Elovich) покажаа совпаѓање со експерименталните кинетички податоци за системите метални јони - природен зеолит.

Моделирањето со модел на псевдо-втор ред на реакција во зависност од концентрацијата на метални јони во растворот, масата на атсорбентот и pH вредноста на растворот покажа дека добиените експериментални податоци добро се опишуваат со псевдокинетичкиот модел од втор ред ($R^2 = 0.999$)

што покажува дека хемисорпцијата зазема место при отстранување на испитуваните тешки метали од растворот со помош на клиноптилолит. Но, според вредноста на константата на брзината k за отстранување на катјони од растворот која не е константна при различна почетна концентрација на растворот се докажува дека и покрај тоа што резултатите покажаа добро совпаѓање со овој кинетичкиот модел, хемисорпцијата не ја контролира брзината на реакцијата. Оваа неконстантност се повторува за сите три испитувани тешки метали.

Со цел да се испита можноста за регенерација на испитуваниот работен материјал природен зеолит, извршена е соодветна регенерација на истиот по изведената адсорпција со водени раствори со Co(II) , Ni(II) и Cr(VI) . Најдобри резултати за регенерација на системите Co(II) , Ni(II) со природен зеолит се добиени при регенерација со воден раствор на $\text{KCl } 3\text{mol/dm}^3$, а за системот Cr(VI) – природен зеолит е $\text{NaCl } 2\text{mol/dm}^3$. За системот за регенерација е креиран симулационен дијаграм во компјутерскиот софтвер Super ProDesigner за систем од три сериски колони кои би работеле во проточни услови и истиот детално ги опишува фазите на адсорпција и регенерација.

Врз основа на претходно изнесеното може да се заклучи дека природниот зеолит-клиноптилолит може да се примени за отстранување на тешките метали Co(II) , Ni(II) и Cr(VI) , како ефикасна и евтина работна суровина.

Со големиот број експериментални истражувања во насока на испитување на влијанието на работните параметри врз процесот на отстранување на тешките метали Co(II) , Ni(II) и Cr(VI) од водени средини со примена на природниот нанопорозен материјал – клиноптилолит исполнета е поставената цел на оваа докторска дисертација за продлабочување на знаењата за отстранување на токсични компоненти, како што се: никел, кобалт и хром, од водени раствори со примена на природен зеолит во насока за разрешување на еден од актуелните проблеми во современото еколошко инженерство.

KORISTENA LITERATURA (REFERENCES)

- A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia "Supramolecular selfassembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites" *Nature* 431, 2004, 287-290.
- A.G. Mann, C.C. Tam, C.D. Higgins, & L.C. Lodrigues. (2007). The association between drinking water turbidity and gastrointestinal illness.
- Afifi, A.A., Abd El-Rheem, Kh. M., Youssef, R.A. (2011), Influence of Sewage Water Reuse Application on Soil and the Distribution of Heavy Metals, *Nature and Science*, vol. 9(4), p. 82–88.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2004) *Toxicological profile for cobalt, u.s. department of health and human services*.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2005) *Toxicological profile for nickel, u.s. department of health and human services*.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2012) *Toxicological profile for chromium, u.s. department of health and human services*
- Ahmaruzzaman, M. and D.K. Sharma, (2005). Adsorption of phenols from wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 14-24.
- Alvarez-Ayuso, E. G.-S. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites . *Water Research*, 37, 4855-4862.
- Andzelka B. Dzukic. Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glina titan (iv) oksid, doktorska disertacija Beograd, (2015), 5-15.
- B. Pérez-Marín, A. Ballester, F. González, M. L. Blázquez, J. A. Muñoz, J. Sáez, and V. M. Zapata, *Bioresour. Technol.* 99, 8101 (2008).
- Babel S., Kurniawan T.A.(2003), Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials* B97, 219–243.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D. (1999). A review of potentially low costs sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33, 2469-2479.

- Barros M.A.S.D., Silva E.A., Arroyo P.A. (2004), Tavares C.R.G., Schneider R.M., Suszek M., Sousa-Aguiar E.F., Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX, *Chemical Engineering Science* 59, 5959 – 5966.
- Bartholow, J.M. 1989. Stream temperature investigations: field and analytic methods.
- Bhagyashree Salunkhe and Sunita J. Raut, (2012), Department of Chemical Engineering, Bharati Vidyapeeth University College of Engineering, Pune – 43 (M.S.) INDIA.
- Branko Vučijak, Admir Ćerić, Irem Silajdžić, Sanda Midžić Kurtagić, (2011), *Osnove integralnog upravljanja vodnim resursima*, Sarajevo.
- Cabrera, C. G. (2005). Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 477-481.
- C. Collela "Ion-exchange equilibria in zeolite minerals" *Miner. Deposita* 31, 1996, 554-562.
- C.D. Chudasama, J. Sebastian, R.V. Jasra "Pore-size engineering of zeolite A for the size/shape selective molecular separation" *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2005, 1780-1786.
- Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, 2007, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th edition, Elsevier, Amsterdam.
- Çulfaz, M. and Yağız, M. (2004). Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead-sodium and cadmium-sodium equilibria, *Separation and Purification Technology*, 37(2), 93-105.
- Davidson, H.W., Wiggs, P.K., Churchouse, A.H., Maggs, F.A., Bradley, R.S. (1968), *Manufactured Carbon*, Oxford, UK: Pergamon.
- DeZuane, John (1997). *Handbook of Drinking Water Quality* (2nd ed.).
- Diaz, E. Kokkoli, O. Terasaki, M. Tsapatsis "Surface structure of zeolite (MFI) crystals" *Chem. Mater.* 16, 2004, 5226-5232.
- Dumsile W. Nyembe, Natural Clinoptilolite for the removal of cobalt and copper from aqueous solutions, University of Johannesburg, 2011.

- E. Erdem, N. K. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 280, Issue 2, 309–314.
- E.L. Uzunova, H. Mikosch "Cation site preference in zeolite clinoptilolite: A density functional study" *Micropor. Mesopor. Mat.* 177, 2013, 113-119.
- E.M. Flanigen, 1980 "Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years" in Proc. 5th Int. Conf. on Zeolites, Naples, Italy, ed. L.V.C. Rees, Heyden, London, 760-780.
- Farooqi, A., Masuda, H., Firdous, N. (2007). Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in the Lahore and Kasur districts, Punjab, Pakistan and possible contaminant sources, *Environmental Pollution*, 145, 839-849.
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y., Indraswati, N. and Ismadji S. (2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645.
- Grady Jr, C.P.L., Daigger, G.T., Love, N.G., Filipe, C.D.M. (2011), Biological wastewater treatment (3rd edition), IWA Publishing, CRC Press, Taylor and Francis Group, NW, USA, 962
- Gunay, A., Arslankaya, E. and Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and Kinetics, *Journal of hazardous Material*, 146, 362-371.
- Gupta, V.K., Carrott, P.J.M., Ribeiro, M.M.L., Suhas (2009), Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment – a review, *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 39, p. 783–842.
- H.G. Karge, 1991 "Introduction to zeolite science and practice" ed. H.V.Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen in *Studies in Surface Science and Catalysis* vol. 58, Elsevier, Amsterdam, 754.
- Ho, Y. (2004). Selection of optimum sorption isotherms, *Carbon*, 42, 2113-2130.
- Huang C.P., Ostovic F.B., (1978), *J. Env. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 104, 863.
- Inglezakis, V. L. (2003). Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261, 49-54.
- J. W. Shim, S. J. Park, and S. K. Ryu, *Carbon* N. Y. 39, 1635 (2001).

- J.A. Martens, P.A. Jacobs, 1987 "High silica zeolites with MTW framework topology" in *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier, New York, 297-319
- Johnson, R. (2005). *Drinking Water Treatment Methods*,
- K.P. Kitsopoulos "Cation-exchange capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials; applicability of the ammonium acetate saturation (AMAS) method" *Clay. Clay Miner.* 47, 1999, 688-696.
- Kesenci K., Say R., Denizli A. (2002), *Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads*, *European Polymer Journal* 38, 1443–1448.
- Khraisheh M.A.M., Al-degs Y. S., Mcminn W.A.M. (2004), *Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite*, *Chemical Engineering Journal* 99, 177–184.
- L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi "The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size" *Cryst. Res. Technol.* 43, 2008, 1300-1306.
- Levinton, J. (1995). *Marine Biology: Function, Biodiversity, Ecology*. New York, NY: Oxford University Press.
- Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. (2010), *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 338 p.
- M.J. Zamzow, B. E. (1990). Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Technol.* 25, 1555-1569.
- Madhava, R.M., Reddy, D.H.K.K., Venkateswarlu, P., Sessaiah, K. (2009). Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste, *Journal of Environmental Management*, 90, 634-643.
- Moreno, N. Q. (2001). Utilization of zeolites synthesised from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environmental Science and Technology*, 35, 3526-3534.
- N. Veljković, D. Vidojević, and M. Jovičić, *Uticaji Zagađujućih Materija Iz Urbanih Otpadnih Voda Na Životnu Sredinu I Zdravlje* (2010).

- Neverre, N., Dumas, P. (2015), Projecting and valuing domestic water use at regional scale: A generic method applied to the Mediterranean at the 2060 horizon, *Water Resources and Economics*, vol. 11, p. 33-46.
- O. Hernandez-Ramirez and S. M. Holmes, *J. Mater. Chem.* 18, 2751 (2008).
- O. Oter, H. Akcay "Use of natural clinoptilolite to improve, water quality: sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II)" *Water Environ. Res.* 79, 2007, 329-335.
- Pérez, N., Sánchez, M., Rincón, G. and Delgado, L. (2007). Study of the behavior of metal adsorption in acid solutions on Lignin using a comparison of different adsorption isotherms, *Latin American Applied Research*, 37, 157-162.
- Qi, S., Schideman, L., Marinas, B.J., Snoeyink, V.L. (2007), Campos C. Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water, *Water Res.*, vol. 41, p. 440-448.
- R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, P.E. Diaz-Flores, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, M.S. Berber-Mendoza (2008), *Colloids and Surfaces A*, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Rangasayatorn, N., Pokethitiyook, P., Upatham, E.S., Lanza, G.R. (2004). Cadmium biosorption by cells of *Spirulina platensis* TISTR 8217 immobilized in alginate and silica gel, *Environmental International*, 30, 57-63.
- Ricordel S., Taha S., Cisse I., Dorange G. (2001), *Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling*, *Separation and Purification Technology* 24, 389–401.
- Ruthven D.M., (1984), *Principles of Adsorption and adsorption processes*, Wiley, New York.
- S. Sharma, *Heavy Metals in Water* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2015).
- S. Wang, Y. Peng "Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment" *Chem. Eng. J.* 156, 2010, 11-24.
- Sarkar, M., Acharya, P.K. (2006). Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water, *Waste Management*, 26, 559–570.

- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F.J.: Osnovne analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999 , pp. 98-130.
- Spellman, F. R., Ph.D. (1997) Microbiology for Water/Wastewater Operators. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co. Inc. state of the art, *Carbon*, 28, 1-6.
- Sprynskyy, M. B. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304, 21-28.
- Stoeckli, H.F. (1990). Microporous carbons and their characterization: the present T. Armbruster, 2001 "Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research" Stud. Surf. Sci. Catal. vol. 135, p. 13-27
- Takaaki WAJIMA, Ion Exchange Properties of Japanese Natural Zeolites in Seawater, analytical sciences january 2013, vol. 29.
- Tanaka H., Yamasaki N., Muratani M., Hino R., Structure and formation process of (K, Na)- clinoptilolite, Mater. Res. Bull., 2003, 38, 713.
- Tatjana Kaluđerović Radoičić, Izučavanje mehanizama sorpcije teških metala apatitom, Tehnološko-metalurški fakultet, doktorska disertacija, Beograd(2010), 7-10.
- Tien C., (1994), Adsorption calculations and modeling, Butterworth-Heinmann, Boston
- Tomasz Bajda, Zenon Kłapyta, (2013), Applied Clay Science, University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Washington, D.C. "National Management Measures to Control Nonpoint Source Pollution from Urban Areas." November 2005.
- V. P. Evangelou, Environmental Soil and Water Chemistry (1998).
- V.J. Inglezakis "The concept of capacity in zeolite ion-exchange systems" *J.Colloid Inter. Sci.* 281, 2005, 68-79.
- T. Armbruster, 2001 "Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research" Stud. Surf. Sci. Catal. vol. 135, p. 13-27 in A. Galarneau, Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21st century, ed. F. Fajula, F. Di

Renzo, J. Vedrine, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference.

W. Lonwenstein "The distribution of alumina in the tetrahedral of silicates and aluminates" *Am. Miner.* 39, 1954, 92-96.

Worch, E. (2012), Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modeling, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, Germany, 332 p.

Yang, R.T. (2003). Adsorbents: Fundamentals and Applications, John W. & Sons, Icl.

Young, R.A., Loomis, J.B. (2014), Determining the Economic Value of Water: Concepts and Methods (2nd edition), RFF Press, Routledge, New York, USA, 358 p.

Z. Reddad, C. Gérente, Y. Andrès, J. F. Thibault, and P. Le Cloirec, *Water Res.* 37, 3983 (2003).

Zamzov M. J. and Murphy J. E. (1992), Removal of metal Cations from Water-using Zeolites, *Sep. Sci. Technol.*, 27, 1969-1984.

Зенделска А, *Можности за примена на природни сировини при прочистување на руднички води загадени со тешки метали*, докторска дисертација, Штип, (2015). 34-35.

Милтон Мулев, *Заштита на животната средина*, 1997.

Стефан К., *Дизајнирање, оптимизација и комплексно управување на симултани екосепарациони процеси за третман на рурални отпадни води*, магистерски труд, Технолошко-металуршки факултет, Скопје 2009. 5- 22.

Уредба за класификација на водите, *Сл. весник на РМ* бр. 18/1999.

Листа на табели

Табела 1. Стандарди за квалитетот на водите во Р. Македонија: максимално дозволени концентрации (MAC: тешки метали) за водите	13
Табела 2. Хемиски и структурни карактеристики на некои природни зеолити	31
Табела 3. Работни услови на AAS - модел Solaar 2	40
Табела 4. Хемиски состав на природен зеолит (клиноптилолит)	51
Табела 5. Гранулометриски состав на природен зеолит (клиноптилолит)	51
Табела 6. Квантитативен состав на природен зеолит од XRF анализа	55
Табела 7. Определување на специфичната површина на природен зеолит клиноптилолит	58
Табела 8. Ленгмирови (Langmuir) параметри за системите метални јони-природен зеолит	68
Табела 9. Ленгмир-Фројндлихови (Langmuir-Freundlich) параметри за системите метални јони-природен зеолит	68
Табела 10. Ридлич-Петерсонови (Ridlich-Peterson) параметри за системите метални јони-природен зеолит	69
Табела 11. Пример од литературата на експериментално определени селективни серии за природен зеолит за различни тешки метали	70
Табела 12. Вредности на константата на брзината на реакција за модел на реакција од псевдо-втор ред	80
Табела 13. Параметри добиени за моделот на Елович (Elovich) за системот Co(II) јони-природен зеолит	83
Табела 14. Параметри добиени за моделот на Елович (Elovich) за системот Ni(II) јони-природен зеолит	84
Табела 15. Параметри добиени за моделот на Елович (Elovich) за системот Cr(VI) јони-природен зеолит	84
Табела 16. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Co(II) јони	88
Табела 17. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Ni(II) јони	89
Табела 18. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Cr(VI) јони	89
Табела 19. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Co(II) јони	93
Табела 20. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Ni(II) јони	94
Табела 21. Вредности за константата на брзина на реакција од псевдо-втор ред за Cr(VI) јони	94
Табела 22. Процент на отстранување при различна почетна концентрација на метални јони во растворот	95
Табела 23. Процент на отстранување на метални јони во зависност од pH вредноста на растворот	97
Табела 24. Процент на отстранување на метални јони при различна маса на адсорбент	99

Листа на слики

Слика 1. Изглед на зеолит	26
Слика 2. Распоред на $(\text{AlO}_4)_2$ и $(\text{SiO}_4)_4$ тетраедри.....	28
Слика 3. Секундарна структура на зеолити	29
Слика 4. Поврзување на терцијарните садолитни единици.....	30
Слика 5. Кристална структура на клиноптилолит	36
Слика 6. Шематски приказ на шаржен реактор	40
Слика 7. Природен зеолит	50
Слика 8. DTA, TG, DTG на природен зеолит (клиноптилолит)	52
Слика 9. TG на природен зеолит (клиноптилолит).....	53
Слика 10. XRD анализа на природен зеолит (клиноптилолит)	54
Слика 11. FTIR спектар на природен зеолит (клиноптилолит)	56
Слика 12. SEM микрографи на природен зеолит (клиноптилолит)	57
Слика 13. Зависност на адсорбирано количество азот од парцијалниот притисок кај природен зеолит (клиноптилолит)	59
Слика 14. Графичко определување на специфичната површина кај природен зеолит (клиноптилолит) по BET методот	59
Слика 15. Експериментални рамнотежни податоци за Co(II) јони	61
Слика 16. Експериментални рамнотежни податоци за Ni(II) јони	62
Слика 17. Експериментални рамнотежни податоци за Cr(VI) јони.....	62
Слика 18. Споредба на експерименталните и фитуваните податоци за рамнотежните изотерми за Co(II) јони.....	65
Слика 19. Споредба на експерименталните и фитуваните податоци за рамнотежните изотерми за Ni(II) јони	66
Слика 20. Споредба на експерименталните и фитуваните податоци за рамнотежните изотерми за Cr(VI) јони	67
Слика 21. Зависност на концентрацијата на адсорбатот во однос на времето за Co(II) јони	72
Слика 22. Зависност на концентрацијата на адсорбатот во однос на времето за Ni(II) јони	73
Слика 23. Зависност на концентрацијата на адсорбатот во однос на времето за Cr(VI) јони	73
Слика 24. Експериментални рамнотежни податоци за Co(II) јони	75
Слика 25. Експериментални рамнотежни податоци за Ni(II) јони	75
Слика 26. Експериментални рамнотежни податоци за Cr(VI) јони.....	76
Слика 27. Експериментални рамнотежни податоци за Co(II) јони	77
Слика 28. Експериментални рамнотежни податоци за Ni(II) јони.....	77
Слика 29. Експериментални рамнотежни податоци за Cr(VI) јони.....	78
Слика 30. Кинетика на адсорпција од псевдо- втор ред за Co(II) јони	79
Слика 31. Кинетика на адсорпција од псевдо-втор ред за Ni(II) јони	79
Слика 32. Кинетика на адсорпција од псевдо-втор ред за Cr(VI) јони	80
Слика 33. Кинетика на адсорпција според моделот на Елович (Elovich)	82
Слика 34. Кинетика на адсорпција според моделот на Елович (Elovich)	82
Слика 35. Кинетика на адсорпција според моделот на Елович (Elovich)	83

Слика 36. Кинетика на адсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Co(II) јони	85
Слика 37. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за адсорпција за Co(II) јони.....	86
Слика 38. Кинетика на адсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Ni(II) јони	86
Слика 39. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за адсорпција за Ni(II) јони	87
Слика 40. Кинетика на адсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Cr(VI) јони	87
Слика 41. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за адсорпција за Cr(VI) јони	88
Слика 42. Кинетика на адсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Co(II) јони	90
Слика 43. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за адсорпција за Co(II) јони.....	91
Слика 44. Кинетика на адсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Ni(II) јони	91
Слика 45. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за адсорпција за Ni(II) јони	92
Слика 46. Кинетика на адсорпција според моделот на псевдо-втор ред за Cr(VI) јони	92
Слика 47. Споредба на експерименталните и моделираните податоци за адсорпција за Cr(VI) јони	93
Слика 48. Споредба на процентот на отстранување во однос на почетната концентрација за системите Co(II) - природен зеолит, Ni(II) јони - природен зеолит и Cr(VI) - природен зеолит	96
Слика 49. Споредба на процентот на отстранување во зависност од pH за Co(II) , Ni(II) и Cr(VI) јони.....	98
Слика 50. Споредба на процентот на отстранување за маса=0,5 g на адсорбентот за Co(II) , Ni(II) и Cr(VI)	100
Слика 51. Симулационен дијаграм за систем од три колони исполнети со клиноптилолит	102